

U. PORTO

F FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

M 2015



AtlantaSteps

a member of
SATRA
TECHNOLOGY
CENTRE



centro tecnológico
do calçado de portugal

DESVULCANIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BORRACHA E SUA INCORPORAÇÃO EM COMPONENTES DE CALÇADO

LUÍS GONZAGA ARAÚJO MAGALHÃES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

ORIENTADORA

MARIA ASCENSÃO FERREIRA SILVA LOPES

<i>CANDIDATO</i>	Luís Gonzaga Araújo Magalhães	<i>Código</i> 200908731
<i>TÍTULO</i>	Desvulcanização de resíduos de borracha e sua incorporação em componentes de calçado	
<i>DATA</i>	27 de Julho de 2015	
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala F103 - 8:30 h	
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i> Fernando Jorge Monteiro	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i> António Torres Marques	DEM/FEUP
	<i>Orientador</i> Maria Ascensão Lopes	DEMM/FEUP

*Dedico este trabalho ao meu avô e
padrinho, José Pereira Magalhães, por tudo
o que foi e por tudo aquilo que representou
para todas as pessoas que o amam.*

Resumo

Esta dissertação foi desenvolvida com o objetivo de aproveitar os resíduos de borracha SBR provenientes das rebarbas das solas de sapatos produzidas na empresa Atlanta, como forma de redução de custos e preservação do meio ambiente. A recuperação e reciclagem de SBR foi possível pela implementação, utilização e aperfeiçoamento de um processo de desvulcanização mecano-químico nas instalações da empresa Atlanta e posterior introdução do desvulcanizado em formulações vulcanizáveis que permitam a sua aplicação comercial como componente do calçado. O produto desvulcanizado foi obtido pelas ações mecânica e térmica (dos rolos mecânicos) e química (do agente de desvulcanização) sobre as rebarbas de borracha, com a adição de óleo de processamento, originando um produto macio e homogêneo. As formulações, produto resultante da incorporação de borracha desvulcanizada em borracha virgem, foram desenvolvidas tendo sempre presente a necessidade do produto final apresentar características físico-químicas e propriedades mecânicas próximas dos vulcanizados padrão, que serviram como amostras de controle. Nas formulações desenvolvidas, foram avaliados os efeitos da adição de enxofre e de borracha virgem. O produto desvulcanizado foi caracterizado quanto à percentagem de desvulcanização e calculou-se a densidade de ligações cruzadas das solas após vulcanização das formulações. Determinaram-se igualmente as propriedades mecânicas das solas e recorreu-se à microscopia eletrônica de varrimento para análise morfológica das superfícies e das superfícies de fratura do rasgamento das mesmas. Os melhores resultados de propriedades mecânicas foram obtidos para as formulações vulcanizadas de borracha desvulcanizada/virgem 10/90 e 20/80, com a adição de baixo phr de enxofre e alto phr de óleo.

Palavras-chave

Borracha, desvulcanização, ligações cruzadas, enxofre, agente de desvulcanização.

Abstract

This master thesis was developed with the objective of recycling SBR rubber waste from shoe soles burrs produced in the Atlanta company, as a way to reduce the costs and preserve the environment. The collecting and recycling of SBR was possible by implementing a chemical-mechanical devulcanization process in the Atlanta facilities and the incorporations of the devulcanized rubber on vulcanizable formulations allowing their commercial application as shoe components. The devulcanized product was obtained by applying to the rubber burrs mechanical and thermal actions using mechanical rolls, and the use of a chemical devulcanization agent, besides adding processing oil, which provided a soft and homogeneous product. The formulations, mixtures of devulcanized rubber with virgin rubber, were performed having in mind the physical, chemical and mechanical properties needed, which ideally should be closed to standard vulcanized rubber. The effect of the sulfur and virgin percentage in the properties of the new formulations were evaluated. The devulcanized level of the devulcanized product and the crosslink density of soles produced with the new formulations were assessed. Additionally, the mechanical properties of the soles were evaluated and scanning electron microscopy used to perform morphological analysis of the soles and observe the tear fracture surfaces. The finest mechanical properties was obtained for the vulcanized formulations of devulcanized/virgin rubber 10/90 e 20/80 with the addiction of low phr of sulfur and high phr of processing oil.

Agradecimentos

À professora Maria Ascensão por ter aceite ser minha orientadora, por me inserir num projeto empresarial e por me ter acompanhado ao longo da dissertação com total disponibilidade e dedicação.

À Beatriz Vasconcelos pela enorme ajuda na realização da parte experimental e pela paciência, orientação e incentivo ao longo de todo o projeto.

À empresa Atlanta por ter permitido a realização desta dissertação em ambiente empresarial, em particular ao engenheiro Carlos Coelho, ao Sr. Miguel e ao Sr. João por todo o apoio, ensinamentos e contributo prático.

Ao CTCP pela execução dos ensaios mecânicos, em particular à doutora Maria José por todas as sugestões e interpretação dos resultados alcançados.

Ao professor Carlos Fonseca pela colaboração e participação na interpretação dos resultados e na sugestão de novas experiências.

À professora Sílvia Pinho pelo apoio na execução dos ensaios de termogravimetria.

Ao CEMUP, em particular à engenheira Daniela pela realização das observações em microscopia eletrónica de varrimento.

Aos meus amigos, colegas, professores, técnicos e funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta dissertação.

Aos meus pais, Luís e Paula, por tudo, e aos meus avós, Ilídio e Teresa, por todo o amor, carinho e devoção ao longo do meu crescimento.

Índice

RESUMO.....	I
PALAVRAS-CHAVE.....	I
ABSTRACT.....	II
AGRADECIMENTOS	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	IX
1. ENQUADRAMENTO DO TEMA	1
2. INTRODUÇÃO	1
2.1. Borracha SBR.....	2
2.2. Desvulcanização	4
2.2.1. Área do calçado	5
2.2.2. Conceitos	6
2.2.3. Etapas, variáveis e processos de desvulcanização.....	8
2.2.3.1. Desvulcanização química.....	10
2.2.3.1.1. Ácido tiosalicílico.....	10
2.2.3.1.2. Dissulfeto de difenilo	10
2.2.3.1.2. Solventes orgânicos.....	11
2.2.3.1.3. Compostos inorgânicos	11
2.2.3.2. Desvulcanização ultrassônica	12
2.2.3.3. Desvulcanização por micro-ondas.....	13
2.2.3.4. Desvulcanização biológica.....	13
2.2.4. Características da borracha desvulcanizada.....	14
2.2.5. Entraves à desvulcanização	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. Desvulcanização mecano-química	19
3.1.1. Ensaios de teste I.....	21
3.1.2. Ensaios de teste II	21
3.2. Formulações.....	22
3.2.1. Série de ensaios I.....	24
3.2.2. Série de ensaios II.....	25

3.2.3.	Série de ensaios III	25
3.2.4.	Série de ensaios IV	26
3.2.5.	Série de ensaios V	26
3.3.	Avaliação da densidade de ligações cruzadas e percentagem de desvulcanização	27
3.3.1.	Análise de Horikx.....	30
3.4.	Termogravimetria	31
3.5.	Microscopia eletrônica de varrimento	32
3.6.	Infravermelhos por transformada de Fourier	33
4.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	34
4.1.	Densidade das ligações cruzadas e percentagem de desvulcanização	34
4.1.1.	Desvulcanização mecano-química	34
4.1.1.1.	Ensaios de teste I	34
4.1.1.2.	Ensaios de teste II.....	36
4.1.2.	Formulações	37
4.1.2.1.	Séries de ensaios.....	38
4.1.3.	Análise de Horikx.....	40
4.2.	Propriedades mecânicas	41
4.2.1.	Rasgamento	41
4.2.1.1.	Microscopia eletrônica de varrimento	45
4.2.2.	Abrasão.....	46
4.3.	Termogravimetria	47
4.4.	Infravermelhos por transformada de Fourier	49
4.5.	Aspeto das solas	51
5.	CONCLUSÕES	54
6.	BIBLIOGRAFIA	55

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura química da borracha SBR [5].	3
Figura 3 - Estrutura química do ácido tiosalicílico [19].	10
Figura 4 - Estrutura química do dissulfeto de difenil [19].	11
Figura 5 - Rolos mecânicos utilizados para desvulcanização das rebarbas de borracha (a) e aspecto do agente de desvulcanização depois de cortado em pequenos pedaços (b).	20
Figura 6 - Adição de óleo de processamento à mistura de borracha moída e agente de desvulcanização nos rolos mecânicos (a) e aspecto de rebarbas de borracha desvulcanizadas (b). ...	20
Figura 7 - Incorporação de produto desvulcanizado na borracha virgem nos rolos mecânicos (a), aspecto da borracha virgem (b) e partículas de enxofre (c).	22
Figura 8 - Aspecto de uma formulação de borracha após sair dos rolos.	23
Figura 9 - Fornos (a) e moldes (b) utilizados na empresa Atlanta para a vulcanização de solas de sapatos e aspecto de uma sola vulcanizada a partir de produto desvulcanizado (c).	24
Figura 10 - Esquema de procedimento da norma ASTM D6814-02.	28
Figura 11 - Extração em soxhlet (a), inchamento em cicloexano (b), remoção do solvente (c) e medição da densidade da borracha (d).	28
Figura 12 - Ciclo térmico e parâmetros inseridos na análise termogravimétrica da borracha: taxas de aquecimento de 10 °C/min, arrefecimento a 20 °C/min e estágios de 2 min.	31
Figura 13 - Suporte com várias amostras colocado no equipamento de MEV.	32
Figura 14 - Gráfico da análise de Horikx: fração solúvel de borracha após desvulcanização em função do decréscimo relativo da densidade de ligações cruzadas para os vários ensaios.	40
Figura 15 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da primeira série de formulações (alto phr de óleo e alto de enxofre).	41
Figura 16 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da segunda e terceira séries de formulações (alto phr de óleo, médio e alto phr de enxofre).	42
Figura 17 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da quarta série de formulações (alto phr de óleo, médio e alto phr de enxofre).	43
Figura 18 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da quinta série de formulações (várias quantidades de óleo e enxofre).	44
Figura 19 - Ampliação de 150x de imagens MEV das superfícies de rasgamento da mistura de 20/80 (HO_LS) (a) e 30/70 (HO_LS) (b).	45
Figura 20 - Ampliação de 150x de imagem MEV da superfície de rasgamento da amostra P (HS). ...	46
Figura 21 - Resultados dos ensaios de abrasão às amostras da primeira série de formulações (alto phr de óleo e alto de enxofre).	46
Figura 22 - Gráficos resultantes do tratamento de dados extraídos da máquina de TG; teste feito em atmosfera de ar a uma amostra de rebarba não extraída em Soxhlet (a) e a uma amostra da mesma rebarba analisada em (a) mas extraída em Soxhlet (b).	47
Figura 23 - Curva típica de massa de SBR em função da temperatura [35].	48

<i>Figura 24 - Percentagem de transmitância das diferentes amostras analisadas em ATR-FTIR para o intervalo de comprimentos de onda: a preto, banda caraterística da borracha comercial de outro fabricante desvulcanizada em 51 %; a roxo, banda caraterística da rebarba; a azul e a dourado, bandas caraterísticas de rebarbas desvulcanizadas em 80 % e 15 %, respetivamente.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25 - Ampliações de 150x (a) e 60x (b) de imagens MEV da superfície da mistura de 20/80_MS.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 26 - Fotografia original (a) e ampliada (b) da superfície da mistura de 20/80_MS.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 27 - Ampliação de 2000x de imagem MEV da superfície da mistura de 10/90_LS na interface de zonas clara/escura (a) e análise química de uma partícula brilhante (b).</i>	<i>52</i>
<i>Figura 28 - Ampliação de 2000x de imagem MEV da superfície de uma rebarba (a) e respetiva análise química (b).</i>	<i>53</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Ensaaios de desvulcanização realizados na empresa Atlanta e posterior comparação com o produto desvulcanizado de outro fornecedor.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 2 - Descrição dos ensaios realizados: a) numa só toma no início do ensaio ou b) em duas tomas, uma no início e outra a meio do ensaio.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3 - Diferentes formulações obtidas na primeira série de ensaios.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4 - Diferentes formulações obtidas na segunda série de ensaios.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 5 - Diferentes formulações obtidas na terceira série de ensaios.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6 - Diferentes formulações obtidas na quarta série de ensaios.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7 - Diferentes formulações obtidas na quinta série de ensaios.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 8 - Resultados obtidos na análise da borracha desvulcanizada.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 9 - Resultados obtidos na análise da borracha desvulcanizada: a) numa só toma no início do ensaio ou b) em duas tomas, uma no início e outra a meio do ensaio.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 10 - Teor de desvulcanização e desvio padrão das rebarbas utilizadas na conceção das respectivas formulações das diferentes séries.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 11 - Densidade de ligações cruzadas (ν) para as formulações da primeira série de ensaios.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 12 - Densidade de ligações cruzadas (ν) para as formulações das séries de ensaios seguintes.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 13 - Intervalos de valores de absorção característica no espectro de infravermelhos.</i>	<i>50</i>

Índice de Abreviaturas e Símbolos

% Por cento

v Densidade de ligações cruzadas

ρ Densidade

°C Graus Centígrados

ASTM *American Society for Testing and Materials*

ATR Reflexão Total Atenuada

Au Ouro

BD Borracha Desvulcanizada

BV Borracha Virgem

BVA Borracha Virgem Aditivada

C Carbono

cm Centímetro

CEMUP Centro de Materiais da Universidade do Porto

CTCP Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

DEMM Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

EDS Espectroscopia por Dispersão de Raios-X

EBSD Análise de Padrões de Difração de Elétrons Retrodifundidos

FEUP Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FTIR Infravermelhos por Transformada de Fourier

g grama

h horas

I&D Investigação e Desenvolvimento

IPAC Instituto Português da Acreditação

IPQ	Instituto Português da Qualidade
ISO	Organização Internacional de Normalização
kHz	Quilohertz
kJ	Quilojoule
m	Massa
mA	Miliamperes
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
mg	Miligrama
MHz	Megahertz
min	Minutos
ml	Mililitro
mm	Milímetro
N	Newton
O	Óleo
Pa	Pascal
phr	Por cada cem partes de borracha
Pd	Paládio
PME	Pequenas e Médias Empresas
S	Enxofre
SBR	Borracha de butadieno estireno
SCTN	Sistema Científico e Tecnológico Nacional
t	Tempo

1. Enquadramento do tema

O tema desta dissertação enquadra-se no projeto *FCOMP-01-0202-FEDER-38475: Shoepoly.com - Soluções poliméricas especializadas para calçado*, liderado pela empresa Atlanta - Componentes para Calçado, Lda. e realizado em parceria com o CTCP e a FEUP.

2. Introdução

A desvulcanização é um processo de reciclagem de borracha. A reciclagem é um método recente e, como tal, o seu potencial está em constante desenvolvimento, impulsionado pela preocupação cada vez mais acentuada com o Ambiente - o menor gasto de matéria-prima (borracha virgem natural ou sintética, petróleo) e a consequente conservação de energia, a gestão de resíduos e a redução da poluição são vantagens da valorização da borracha em fim de vida. Esta valorização é conseguida através da melhoria dos processos de fabrico e da reincorporação dos resíduos no sistema. Todavia, o preço consideravelmente reduzido da borracha virgem, aliado à dificuldade de realização do processo em si, sempre foi a principal razão para a ausência de um maior número de investigações e desenvolvimentos nesta área e para a escassez de dados e artigos que sustentem ainda mais a viabilidade deste processo [1,2].

A grande maioria dos resíduos de borracha são depositados em aterros, o que apenas retarda a resolução do problema e pode conduzir a graves constrangimentos ambientais. Para além disso, esta solução não adiciona valor ao produto descartado e implica custos relacionados com o transporte do produto e a manutenção do aterro, pelo que também do ponto de vista económico é uma solução desfavorável [1,2,30].

A recuperação e valorização da borracha tem sido principalmente feita através da sua utilização como aditivo de enchimento para o asfalto, com vantagens importantes na durabilidade, impermeabilização e escoamento de água dos pavimentos e revestimentos. No entanto, uma das áreas mais promissoras para o reaproveitamento da borracha passa pela sua desvulcanização e posterior reprocessamento [1,2,3].

Na desvulcanização a estrutura da borracha vulcanizada é modificada: as ligações cruzadas carbono-enxofre (C-S) ou enxofre-enxofre (S-S) das cadeias de elastômeros são quebradas e as partículas da borracha são transformadas novamente num polímero reativo. Como tal, e sendo esses os objetivos, o produto gerado por este processo é um material que pode ser novamente vulcanizado (misturado com borracha natural) e utilizado em novos artigos - da indústria do calçado, por exemplo [1,4].

O objetivo desta dissertação surgiu como resultado da necessidade de implementar na empresa Atlanta - Componentes para Calçado, Lda. um método de desvulcanização dos resíduos de borracha vulcanizada produzidos no processo de fabrico de solas de sapatos de SBR. Pretende-se que a borracha desvulcanizada seja reintroduzida na cadeia de produção de forma simples e sustentável valorizando os resíduos através da redução de custos associada à perda de material e sua eliminação.

2.1. Borracha SBR

A borracha de butadieno estireno (SBR) é um copolímero termoendurecível da família de duas borrachas sintéticas: estireno e butadieno (estrutura química ilustrada na figura 1). Inicialmente produzido na Alemanha em 1929, teve como grande momento de expansão e produção em larga escala, principalmente na Alemanha e Estados Unidos, a Segunda Guerra Mundial. O consumo deste material excede em larga escala as restantes borrachas sintéticas e tem como aplicação principal pneus de automóveis, autocarros e camiões, devido à sua elevada resistência à abrasão e estabilidade ao longo do tempo quando protegida por aditivos. Outras aplicações incluem solas de sapatos, mangueiras, isolamento de cabos, tapetes de casa, adesivos, pastilhas elásticas, brinquedos, entre muitas outras [5,6].

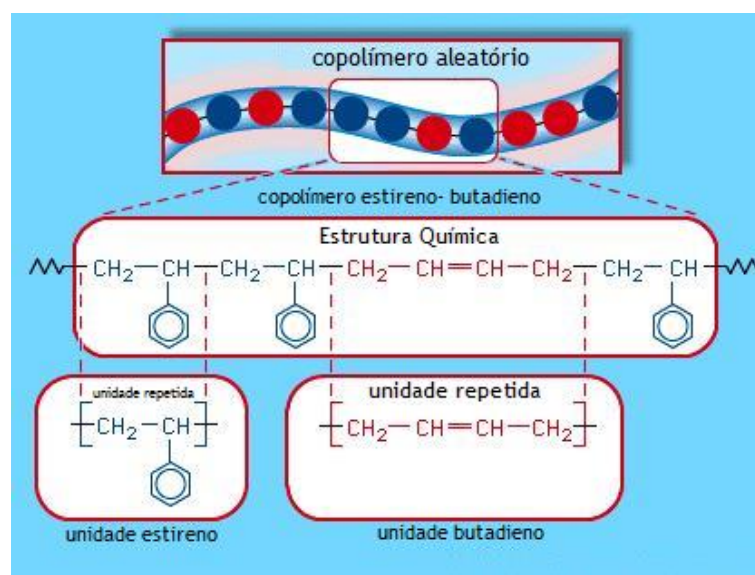


Figura 1 - Estrutura química da borracha SBR [5].

A mistura de polímeros na borracha SBR é de aproximadamente 75% de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) para 25% de estireno ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$). Na maior parte dos casos a copolimerização dos dois monómeros, originária do SBR, é feita pelo processo de emulsão. Este processo é o mais utilizado, não só por apresentar a melhor relação de propriedades e custo mas também por proporcionar elevadas quantidades de sólidos (com baixos teores de impurezas) no material, associadas a uma baixa reação de viscosidade: o estado físico do sistema de emulsão (partículas coloidais) facilita o controlo do processo. No entanto, é uma tecnologia que requer a ausência de oxigénio [5,6].

A polimerização pode ser feita a quente ou a frio. As diferentes técnicas de polimerização por emulsão envolvem a presença de radicais livres que funcionam como iniciadores do processo e de estabilizadores que previnem a deterioração do produto final. O agente de ativação de superfícies, à base de ácidos monocarboxílicos de cadeia normal, dispersa os componentes numa solução aquosa, também designada como etapa de emulsificar. No final as moléculas unitárias de estireno e butadieno ligam-se para formar longas e múltiplas moléculas. As unidades repetidas estão arranjadas de maneira aleatória ao longo da cadeia do polímero. A taxa de polimerização, também designada de conversão de monómero a polímero, é de aproximadamente 60% na polimerização a frio e 70% na polimerização a quente. As ligações cruzadas destas cadeias são efetuadas durante o processo de vulcanização [6,7].

As propriedades do SBR permitem-no substituir a borracha natural para as aplicações que lhe sejam designadas. A escolha depende simplesmente do fator económico. Em termos de propriedades físicas, apresentam uma percentagem de alongamento de 450 a 600 e uma dureza (Shore A) entre os 40 e 90. Mecanicamente, possuem uma elevada resistência à abrasão, excelente resistência ao impacto e elevada resistência à tração quando se adicionam partículas de carbono (na ordem dos 27 MPa). A resistência à água é muito boa. Quimicamente, são resistentes a orgânicos ácidos, álcoois e aldeídos. As temperaturas de serviço variam entre os -57 e os 105 °C. No geral, a borracha é atacada pelo ozono, luz solar, ácidos fortes, gorduras, óleos e géis [5,8].

2.2. Desvulcanização

Os produtos de borracha têm um serviço de vida limitado. Quando deixam de ser necessários ou se abstêm de cumprir a função para que foram concebidos são deitados fora e despejados na natureza como resíduos sólidos, representando um perigo ambiental global - a borracha natural, por exemplo, é queimada como combustível, expelindo CO₂ para a atmosfera. Na sua constante evolução, é uma inquietação para o ser humano a resolução dos problemas que afetam o planeta, sendo a poupança de energia e a redução da poluição fundamentais para que tais objetivos sejam cumpridos. Assim, quando Charles Goodyear descobriu e desenvolveu o processo de vulcanização da borracha em 1839 rapidamente se começaram a estudar e desenvolver os primeiros métodos de desvulcanização, tornando-se recentemente um assunto importante na indústria da borracha, onde os métodos de reciclar borracha se qualificam como sendo de grande procura e valor [10].

Rapidamente se percebeu também que este processo envolveria um grau de dificuldade acrescido, fruto da formação de estruturas em rede tridimensionais subsequentes da vulcanização - a borracha curada (vulcanizada) torna-se insolúvel e não é capaz de se fundir ou liquefazer, não podendo, por isso, ser processada e reciclada noutros produtos. Para reciclar a borracha vulcanizada como um material processável, as ligações cruzadas devem ser cortadas seletivamente e as cadeias lineares do polímero devem ser recuperadas [10].

2.2.1. Área do calçado

O interesse da indústria do calçado na desvulcanização está associado às solas em borracha. A perspectiva da redução de custos levou as empresas a apostarem neste processo: a incorporação total ou parcial da borracha vulcanizada nas borrachas das solas de sapatos rentabiliza economicamente os resíduos produzidos e diminui a quantidade de matéria-prima necessária. Uma menor produção de resíduos traduz-se numa gestão mais controlada e uma consequente diminuição da poluição. O incentivo à redução da poluição e ao cumprimento de normas ISO traz benefícios fiscais e sociais às PME e moldam o desenvolvimento tecnológico. Paralelamente, os consumidores mais atentos e preocupados com o ambiente procuram um calçado ecológico, e as solas constituídas por resíduos de borracha vulcanizada a partir da desvulcanizada são indubitavelmente um conceito revolucionário e marcante para as novas tendências do mercado e contribuem para o crescimento da indústria [11].

O projeto de I&D “*Shoepoly.com - Soluções poliméricas especializadas para calçado*” (FCOMP-01-0202-FEDER-38475), promovido pela empresa de solas e componentes para calçado Atlanta (copromotor líder) e duas entidades do SCTN, a FEUP e o CTCP, referido no enquadramento do tema, tem como objetivo principal fazer crescer a indústria portuguesa de calçado, através do desenvolvimento de novos materiais, que valorizem o calçado português. No futuro, a empresa Atlanta pretende criar e comercializar borracha e solas recicladas da totalidade dos resíduos de borracha resultantes da produção [11,12].

A Atlanta - Componentes para Calçado, Lda., criada em 1995, é uma empresa bastante dinâmica, especializada no desenvolvimento e produção de solas para a indústria de componentes para calçado. Desde da sua formação que se destaca pelas suas coleções próprias, numa vasta gama de modelos de diversas cores e tipos de borrachas. As tendências de moda e mercado ditadas são fruto da originalidade, audácia e elevada complexidade técnica e qualidade dos produtos produzidos. A sua filosofia passa por contribuir para o sucesso dos clientes e disponibilizar soluções, materiais e tecnologias inovadoras e adaptadas às necessidades da indústria do calçado. Localizada na Vila Cova da Lixa, concelho de Felgueiras, as instalações da Atlanta têm uma área coberta de cerca de 8.000 m² e uma capacidade de produção

de cerca de 20.000 solas/dia. A empresa está certificada pela norma ISO 9001:2008 e é sócia do CTCP [12,13].

O Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) é uma organização sem fins lucrativos, fundada em 1986 a partir do Laboratório de Controlo da Qualidade criado em 1981, com uma instalação sede em São João da Madeira e uma delegação em Felgueiras. Tem como principais objetivos apoiar técnica e tecnologicamente as empresas de calçado, promover a formação técnica e tecnológica dos recursos humanos das empresas, promover a melhoria da qualidade dos produtos e processos industriais, preparar e divulgar informação técnica junto da indústria e realizar e dinamizar trabalhos de investigação, desenvolvimento e demonstração. De modo a atingir os objetivos a que se propõe, executa as seguintes atividades:

- Ensaios físicos e químicos de matérias-primas, componentes e produtos acabados;
- Certificação de produtos;
- Investigação aplicada a novos materiais, equipamentos e processos;
- Normalização e métodos de ensaios;
- Organização, gestão e consultadoria industrial e ambiental;
- Certificação de empresas (ISO 9000, 14000, 18000, NP 4457);
- Formação Profissional e recursos didáticos;
- Ambiente, higiene e segurança no trabalho [12,14].

O CTCP conta com uma larga experiência de participação em projetos de I&D nacionais e europeus que contribuíram para o desenvolvimento de diversos produtos inovadores na área dos materiais, componentes e produtos de calçado. Está acreditado por várias organizações, das quais se destacam o IPAC, segundo as normas ISO 17025 para ensaios laboratoriais, e o IPQ como Organismo de Verificação Metroológica e teste de segurança de sapatos, botas e luvas [12,14].

2.2.2. Conceitos

Para entender o processo de desvulcanização é necessário clarificar primeiro os conceitos de vulcanização e recuperação.

A borracha SBR no seu estado virgem está numa forma maleável e não tem memória, ou seja, não volta à sua forma inicial. Neste estado puro a borracha não

tem utilização prática. A vulcanização é um processo termoquímico capaz de converter borracha ou outros polímeros em materiais insolúveis e não fundíveis, mais resistentes à deformação plástica e ao inchamento na presença de solventes orgânicos. A razão para este comportamento deve-se à adição de enxofre (ou outros elementos de adição que produzam o mesmo efeito) a uma mistura de moléculas de borracha sob a ação de calor, obtendo-se um aumento das propriedades mecânicas e uma diminuição da viscosidade do material base para uma vasta gama de temperaturas. Estes aditivos funcionam como modificadores do polímero ao formar ligações cruzadas (pontes), espaçadas umas das outras, entre as cadeias individuais de polímero, formando uma rede tridimensional. Isto significa que os átomos de enxofre ligam-se quimicamente às moléculas de carbono das moléculas de borracha e funcionam como ligações químicas entre estas mesmas moléculas. No entanto, o enxofre é apenas uma pequena parte dos reagentes adicionados à borracha crua. Para além dos agentes de vulcanização referidos, também fazem parte: aceleradores, ativadores, retardadores e inibidores pré-vulcanização. Estes produtos melhoram a vulcanização, tornando-a um processo mais rápido, eficiente e economicamente viável [15].

É um processo irreversível à temperatura e pressão ambientes. Se os produtos de borracha deixam de ser necessários, ou seja, o seu tempo de vida útil expira, não é possível reverter a borracha vulcanizada ao seu estado original (não vulcanizada) e redesenhá-la noutras formas. O normal acaba por ser os produtos de borracha em fim de vida serem reciclados em várias aplicações secundárias ou depositados em aterros. É neste contexto que se torna essencial abordar o conceito de recuperação [15].

Quando se fala em recuperação toma-se por princípio o processo de desvulcanização, que se considera, numa análise mais superficial, ter como objetivo a reutilização da borracha, mantendo a maior parte das propriedades e características da borracha original e que, idealmente, possa ser competitiva monetariamente. Assim, o termo recuperação é utilizado para definir um procedimento no qual as partículas de borracha são convertidas num estado maleável onde pode ser misturada, processada e vulcanizada de novo. A transformação neste polímero reativo permite, quando convenientemente misturado com borracha virgem, substituir uma larga quantidade de produtos de borracha virgem, mantendo

propriedades físicas comparáveis. Esta descrição básica é explicada pela conversão das ligações cruzadas tridimensionais de termoendurecíveis insolúveis e não fundidos em termoplásticos bidimensionais, plásticos e de baixo módulo de elasticidade, processáveis e vulcanizáveis. Numa análise mais microscópica, pela quebra das ligações intermoleculares (cruzadas) C-S entre as cadeias (“espinha dorsal”) do polímero e pela diminuição do comprimento das cadeias, usando para o efeito diversos tipos de energia. As ligações podem ser monossulfídicas (C-S-C), disulfídicas (C-S₂-C) ou polisulfídicas (C-S_x-C), dependendo da quantidade de átomos de enxofre que se ligam às cadeias poliméricas. As amostras de borracha regeneradas são misturas de três partes: fração solúvel, fração de gel ligada por ligações cruzadas e substâncias de baixo peso molecular. Idealmente, a fração de solúveis e as suas massas moleculares devem ser tão elevadas quanto possível para os produtos desvulcanizados terem boa qualidade de processamento e boas propriedades mecânicas [15,16].

2.2.3. Etapas, variáveis e processos de desvulcanização

Os processos de desvulcanização podem ser divididos em dois estágios integrados sequencialmente:

1. Redução do tamanho da borracha;
2. Processos de desvulcanização.

O primeiro estágio assume capital importância devido ao facto da borracha ter de diminuir de tamanho de modo a poder ser alimentada no sistema, o qual vai quebrar a maior parte das ligações cruzadas, sem degradar severamente a borracha. A necessidade dos processos terem uma borracha vulcanizada fina advém de que todos, à exceção dos ultrassons e das micro-ondas em que a borracha pode ser processada continuamente e a energia resultante atua no interior do material, são compostos por vários subsistemas de desvulcanização e a conversão de energia torna-se mais simples. Esta maior facilidade em processar a borracha é conseguida pela maior uniformidade do material em função dos fragmentos finos que aumentam o número de áreas superficiais onde as reações de desvulcanização podem ocorrer. As empresas têm duas soluções para suprir esta necessidade: ou compram a matéria-prima com a finura necessária a fornecedores ou implementam equipamentos de

redução de tamanho como parte integrante do processo de desvulcanização. O tamanho de partícula pode variar consoante o método utilizado [2,17].

No projeto a desenvolver em parceria com a empresa Atlanta, a redução da borracha é feita ao mesmo tempo que se inicia o processo de desvulcanização, por moagem mecânica. As rebarbas resultantes da vulcanização das solas de sapatos são colocadas, em cargas ou fornadas, diretamente nos rolos mecânicos. Estes funcionam numa distância mínima entre os dois, moendo a borracha e diminuindo o tamanho das partículas, irregulares e rugosas, para valores entre os 10 e os 30 mesh [12,17].

A moagem mecânica também pode ser realizada a temperaturas negativas. Este processo, designado por moagem criogénica, mergulha os pedaços de borracha em azoto líquido até congelarem. De seguida, são retirados e colocados num moinho de impacto. As partículas obtidas por este método são regulares e lisas mas também circulares, em função do mecanismo de fratura subjacente à temperatura, e de finura na ordem dos 30 a 100 mesh (partículas mais finas comparativamente à moagem mecânica convencional) [7].

Comparando os dois métodos de redução de borracha atrás referidos, importa distinguir a moagem mecânica convencional como vantajosa em relação ao segundo por duas principais razões: a primeira deve-se ao menor custo operacional associado, onde se destaca o preço do azoto líquido; a segunda tem a ver com as propriedades físicas das partículas de borracha: as de forma irregular e superfície rugosa aderem melhor entre si e a outros materiais comparativamente às de superfície lisa e forma esférica; as produzidas por moagem convencional detêm uma maior área superficial em relação às partículas (de tamanho similar) geradas por moagem criogénica. Estas propriedades físicas da borracha moída à temperatura ambiente tornam-na mais indicada para ser reutilizada como carga em novas formulações com borracha virgem ou noutras aplicações secundárias [7].

O segundo estágio refere-se aos diferentes métodos de desvulcanização. Estes podem ser de natureza mecânica, ultrassónica, química, biológica e microbiana e micro-ondas e são descritos resumidamente a seguir. Atendendo a que o método de trabalho experimental a desenvolver no âmbito da dissertação será por métodos de natureza química e mecânica, por sugestão da empresa Atlanta, torna-se oportuno enfatizá-los [10].

2.2.3.1. Desvulcanização química

A desvulcanização química está dividida em três categorias distintas: óleos e químicos, solventes orgânicos e compostos inorgânicos [2].

2.2.3.1.1. Óleos e químicos

Os agentes químicos mais usados são o ácido tiosalicílico e o dissulfeto de difenilo, associados ou não a um óleo durante o processo de desvulcanização.

2.2.3.1.1.1. Ácido tiosalicílico

O agente químico ácido tiosalicílico é um composto organosulfúrico contendo grupos funcionais carboxilo e tiol, de forma molecular $C_6H_4(SH)(CO_2H)$, utilizado como agente de desvulcanização. A estrutura química está esquematizada na figura abaixo apresentada. É um sólido amarelo, ligeiramente solúvel em água, etanol e éter dietílico e alcanos e consideravelmente solúvel em sulfóxido de dimetilo [19].

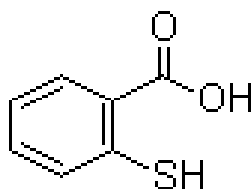


Figura 2 - Estrutura química do ácido tiosalicílico [19].

É reportado na bibliografia o uso de ácido tiosalicílico na desvulcanização mecano-química de produtos de borracha natural vulcanizada em concentrações de 1 phr a 140 °C durante 30 minutos, tendo-se conseguido uma diminuição da densidade de ligações cruzadas de 70% e bons resultados nos ensaios mecânicos quando um máximo de 15 % de borracha desvulcanizada era combinada com borracha virgem, após vulcanização da mistura [20].

2.2.3.1.1.2. Dissulfeto de difenilo

O dissulfeto de difenilo é o agente mais utilizado na desvulcanização química, pela elevada relação entre eficiência e custo. Este agente tem a fórmula $(C_6H_5S)_2$ e apresenta-se como um material cristalino incolor, insolúvel em água e solúvel em benzeno. A estrutura química está esquematizada na figura 4 [19].

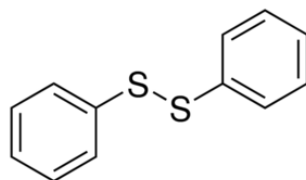


Figura 3 - Estrutura química do dissulfeto de difenil [19].

É reportado na bibliografia o uso de dissulfeto de difenilo na desvulcanização mecano-química de produtos de borracha natural vulcanizada em concentrações de 1 e 5 phr, para uma gama de temperaturas entre os 190 e os 230 °C, durante não mais que 10 minutos, tendo-se conseguido uma diminuição da densidade de ligações cruzadas até 72 % com um aumento da fração de solúveis associado. Este aumento é diretamente proporcional à quantidade de agente químico adicionado [16,21].

2.2.3.1.2. Solventes orgânicos

A tecnologia de solventes orgânicos baseia-se na utilização de grupos de álcoois e acetonas como agentes de desvulcanização de pequenas amostras de borracha sujeitas a elevados valores de temperatura (entre 150 e 300 °C) e pressão (superiores a 3,4 MPa), durando o processo cerca de 20 minutos. A bibliografia afirma a conservação da massa molecular e da microestrutura das amostras durante o processo de desvulcanização, sendo que dos vários tipos de agentes experimentados, o 2-butanol é aquele que apresenta os melhores resultados na desvulcanização de borracha SBR: quebra preferencial das ligações cruzadas S-S e C-S com pouca degradação da cadeia principal e pouca perda de propriedades mecânicas quando misturada com borracha virgem e novamente vulcanizada. Esta técnica é extremamente lenta e delicada, não sendo capaz de separar naturalmente a borracha desvulcanizada do solvente (o técnico químico procede à separação da borracha do solvente), e tendo sido testada apenas à escala laboratorial [2,22,23].

2.2.3.1.3. Compostos inorgânicos

Para além das técnicas anteriores, é possível desvulcanizar borracha através de compostos inorgânicos, pela utilização, conforme reportado na bibliografia, de tolueno, nafta, benzeno e ciclohexano como solventes. Os pedaços de borracha são temporariamente colocados, próximos dos 300 °C, a inchar num recipiente fechado (para evitar o fluxo de oxigénio) que contém o solvente na presença de sódio, metal alcalino capaz de cortar as ligações cruzadas da borracha inchada. No entanto, o

sucesso deste processo está dependente do quão bem o sódio fundido se insere na borracha e chega às ligações cruzadas de enxofre. O facto do solvente se poder tornar perigoso para o ambiente e causar poluição contribui negativamente para a divulgação desta tecnologia. Além disso, os gastos consideráveis de solvente põem em causa a viabilidade económica do processo. Estas razões, aliadas ao facto da desvulcanização ser acompanhada de uma degradação severa das cadeias principais do polímero, fazem com que o processo ainda só tenha sido conduzido à escala laboratorial [2,24,25].

2.2.3.2. Desvulcanização ultrassónica

A desvulcanização ultrassónica usa a energia ultrassónica de equipamentos específicos para desvulcanizar a borracha. Uma das formas indicada na bibliografia para o fazer consiste em aplicar, durante cerca de 20 minutos, 50 kHz de ondas ultrassónicas num pequeno pedaço de borracha vulcanizada tratado termicamente. O resultado é a quebra seletiva das ligações C-S e S-S (as ligações C-C mantêm-se intactas) e propriedades idênticas entre o composto original e o desvulcanizado, o que se revela animador para a continuação deste método. Outra forma consiste em gerar impulsos de ultrassons de elevada intensidade (chegam a frequências de MHz) através da vibração de cristais especiais, quando percorridos por uma determinada corrente elétrica: a presença de calor e pressão adjacentes a este método fazem com que as ondas ultrassónicas quebrem mais rápida e eficientemente (a desvulcanização ocorre em segundos) a rede tridimensional de ligações cruzadas da borracha vulcanizada. As desvantagens são que a elevada velocidade da desvulcanização na rede da borracha quebra preferencialmente as ligações S-S, segregando as C-S, e degrada parcialmente a cadeia do polímero - ligações C-C - com a consequente diminuição do seu peso molecular [2,26,27].

No final, a borracha desvulcanizada por métodos ultrassónicos possui uma baixa densidade de ligações cruzadas que a tornam fluída e flexível, maleável para ser novamente reprocessada e vulcanizada tal e qual a borracha virgem. Após serem vulcanizadas, algumas amostras de borracha de vários tipos (incluindo SBR), contendo um determinado teor de borracha virgem incorporado, apresentaram boas propriedades mecânicas, ao nível dos vulcanizados virgens. Ainda em fase de teste,

é um processo que necessita de ser melhor estudado antes de poder ser implementado a nível industrial [2].

2.2.3.3. Desvulcanização por micro-ondas

A desvulcanização por micro-ondas consiste em aplicar uma quantidade e frequência controladas de energia proveniente de ondas eletromagnéticas de modo a desvulcanizar o elastómero até ao estado no qual pode ser novamente vulcanizado e utilizado em produtos. O calor é aplicado rápido e uniformemente na borracha e há cisão das ligações cruzadas S-S e C-S e a recuperação das propriedades da borracha vulcanizada pode chegar aos 90 %. Como desvantagem, o elastómero a ser desvulcanizado necessita conter um número considerável de grupos ou componentes polares para uma absorção eficaz da energia das micro-ondas a uma taxa suficiente para gerar o calor necessário para as reações de desvulcanização ocorrerem no interior da borracha. É possível a criação de grupos polares na borracha através da introdução de negro de fumo na mistura a fim de conseguir o aquecimento desejado. Comercialmente usado, exige, no entanto, equipamento específico de valor oneroso [2,17].

2.2.3.4. Desvulcanização biológica

A primeira situação a ter em consideração na desvulcanização biológica é a resistência da borracha vulcanizada ao ataque microbiológico normal. Dessa forma, o estudo centra-se na pesquisa de diferentes tipos de microrganismos capazes de atacar as ligações cruzadas de enxofre do material. A bibliografia reporta a utilização da bactéria *Chemolithiotrope* como sendo capaz de desvulcanizar borracha vulcanizada contida numa solução líquida de microrganismos. Outra bactéria utilizada é a *Thiobacillus*: a taxa de desvulcanização é função do tamanho de partícula, onde os melhores resultados são obtidos para tamanhos entre os 100 e os 200 microns; no entanto, apenas uma pequena percentagem das ligações cruzadas foram quebradas após 40 dias de exposição. Outra investigação enuncia a ação conjunta da bactéria *Acidithiobacillus* - como oxidante do enxofre - e da *P. furiosus* - como redutor do enxofre - para quebrar as ligações cruzadas S-S na borracha vulcanizada [2].

O grande inconveniente deste método é a dificuldade em atingir as camadas mais internas do elastómero, estando limitado às camadas superficiais, hipótese mais

provável para explicar os baixos raios de dessulfurização baseado na quantidade total de massa perdida. Outros problemas advêm da suscetibilidade dos microrganismos às condições ambientais do sistema de processamento, estando a ser estudados métodos de determinação e prevenção da biodegradação da borracha, nomeadamente o isolamento e o enriquecimento das culturas microbiológicas utilizadas para desvulcanização e o controlo da toxicidade microbiana dos constituintes da borracha [2].

2.2.4. Características da borracha desvulcanizada

As propriedades da borracha desvulcanizada e do produto desenvolvido a partir desse material dependem do método de desvulcanização utilizado. As características aqui referidas derivam dos resultados bibliográficos assinalados para a desvulcanização mecano-química utilizando o agente de desvulcanização da parte experimental desta dissertação.

A análise do produto implica que a borracha seja enxaguada, filtrada e seca. A acetona, por exemplo, é correntemente utilizada para remover os componentes químicos não desejados, como óleos de processamento, agente de desvulcanização e outros produtos de baixo peso molecular que não são borracha. Já o ciclohexano é usado para inchar e abrir as cadeias do polímero. A diferença de peso entre a borracha inchada em solvente e não inchada vai permitir calcular a densidade de ligações cruzadas: quanto mais ligações cruzadas tiver, menos vai inchar [10].

A borracha desvulcanizada dissolve-se quase completamente num solvente apropriado. Este comportamento é explicado por não existirem ligações cruzadas para manter conectadas as cadeias do polímero. No caso da desvulcanização pelo agente de desvulcanização, o produto do processo dissolve-se parcialmente em tolueno, clorofórmio, acetato de etilo, ciclohexano e tetracloreto de carbono, o que significa que os rolos mecânicos e o agente de desvulcanização foram capazes de dissociar algumas ligações cruzadas. A quebra das ligações cruzadas estende-se até ao ponto em que a borracha vulcanizada pode ser processada de modo controlado, respeitando a temperatura e a distância entre rolos para esmagar as matérias envolvidas. No entanto, nem todo o produto do processo é dissolvido nos solventes, existindo dessa forma uma fração de ligações cruzadas não quebradas (fração gel). Isso indica um papel significativo por parte das ligações cruzadas não dissociadas no

comportamento de cura do produto do processo e nas propriedades mecânicas dos elastômeros reciclados [10].

Quanto maior a concentração do agente de desvulcanização (dentro dos limites referenciados) mais ligações cruzadas são dissociadas. Isto implica uma maior capacidade de processamento do produto do processo com o aumento da concentração do agente de desvulcanização. A quantidade de agente de desvulcanização presente deve ser suficiente para quebrar adequadamente as ligações cruzadas. Se tal não ocorrer, um grande número destas ligações presentes na borracha vulcanizada original continua a ligar as cadeias do polímero, refletindo-se nas características mecânicas do produto. Assumindo o valor de referência máximo patenteado (concentração otimizada de agente) como suficiente para quebrar adequadamente as ligações cruzadas ainda existentes, torna-se expectável que para este valor as características da borracha sejam controladas pela quantidade de ligações cruzadas quebradas. Ou seja, a densidade de novas ligações cruzadas formadas durante a vulcanização subsequente é maior em comparação com as que não foram dissociadas durante a desvulcanização. Este é o objetivo do processo em estudo, dado que o aumento das propriedades da borracha resulta das novas ligações cruzadas formadas durante a vulcanização [10].

A redução das propriedades mecânicas das borrachas novamente vulcanizadas pode dever-se, por outro lado, à degradação das ligações cruzadas não dissociadas (fração gel) do produto desvulcanizado, sujeitas ao efeito da temperatura e pressão gerados por um novo ciclo de vulcanização. Existe ainda a possibilidade de nem todas as ligações cruzadas quebradas pelo agente de desvulcanização se recombinarem para produzir novas ligações cruzadas: cenários como decomposição, dessulfurização e reações secundárias produtoras de sulfetos cíclicos, grupos pendentes monossulfídicos e outros grupos não ativos podem ocorrer. Estes cenários podem desempenhar um papel negativo nas características em estudo pela formação de estruturas com menor energia de ligação [10,29].

As propriedades mecânicas em estudo das borrachas novamente vulcanizadas melhoram gradualmente até concentrações ótimas de agente, recomendado pelo fornecedor do agente de desvulcanização para reciclar borracha vulcanizada, mantendo-se aproximadamente constantes a partir daí. Esta ligeira subida resulta do

aumento da densidade de ligações cruzadas que se formam com a adição de agente até à concentração referida: a partir daí as concentrações fixas de acelerador e ativador produzem o efeito inverso, impedindo a formação de ligações cruzadas. Assim, ao aumentar a concentração de agente para valores superiores à concentração ótima, mais ligações cruzadas são dissociadas resultando na ineficiência do acelerador e ativador em formar novas ligações - as concentrações destes aditivos funcionam como controladores do processo. O resultado será a incapacidade de uma grande quantidade de centros ativos formarem ligações cruzadas. Alterando este rácio, talvez seja possível a formação de ligações cruzadas para maiores concentrações de agente. Ou seja, a adição de concentrações superiores de ativador e acelerador pode levar a um aumento adicional da formação de ligações cruzadas para maiores valores de agente de desvulcanização [28,29].

A cura do produto do processo vai ocorrer mais rapidamente do que o composto original. Este comportamento é explicado pela facilidade que o composto tem em formar novas ligações cruzadas: as reações começam a ocorrer a partir dos 120 °C. Como as temperaturas de cura se situam entre os 130 e os 160 °C, estes valores são mais do que suficientes para vulcanizar o produto do processo. Assim, é recomendada a adição de apenas uma proporção de produto do processo (até 75%) no produto final que se pretende obter. No entanto, a fração de acelerador e ativador para os radicais de enxofre (S_x) diminui à medida que se vai formando mais S_x , concluindo-se a necessidade de mais tempo para as reações de formação de ligações cruzadas ocorrerem [10,18].

2.2.5. Entraves à desvulcanização

Os processos de desvulcanização apresentam um conjunto de desvantagens que impedem a sua implementação industrial a uma maior escala.

Na desvulcanização mecano-química, por exemplo, é muito difícil obter uma taxa de pureza química elevada no final do processo devido às reações químicas associadas: dessulfurização, decomposição ou destruição térmica, oxidação e outras reações secundárias autoras de produtos indesejados. Os reagentes utilizados podem contribuir para uma isomerização e a uma aumento da temperatura de transição vítrea por diminuição da mobilidade molecular e consequente falha na penetração e dispersão das moléculas dos reagentes na rede de ligações cruzadas. Acresce que o

aumento da massa molecular da fração de solúveis leva a um agravamento da quebra aleatória das ligações cruzadas e, em especial, à cisão da cadeia principal durante o processo de desvulcanização. Dessa forma, torna-se necessário a adição de uma certa quantidade de fração de gel e de óleos de processamento para melhoria da qualidade da borracha. Outros fatores responsáveis pela rotura da cadeia principal são as presenças de elevadas forças de corte, elevadas temperaturas e oxigénio (ligações C-O) [2,16,30].

Estas situações contribuem negativamente para as propriedades da borracha reciclada, menores quando comparadas com as das borrachas convencionais, e para uma falta de controlo que resulta em variações e degradação do produto. Um elastómero recuperado convencional apresenta valores de resistência à tração entre os 5 e os 6 MPa (para 50 % de borracha desvulcanizada) enquanto a borracha natural do mesmo composto pode chegar até aos 12 MPa [2,16].

O principal problema centra-se no modo como a reduzida condutividade térmica da borracha está relacionada com a extrema dificuldade em regular a quantidade de energia transportada para separar as ligações cruzadas. Se considerarmos as ligações S-S e as ligações cruzadas C-S - respetivamente 273 kJ.mol^{-1} e 302 kJ.mol^{-1} , aproximadamente -, a energia térmica é suficiente para as dissociar. No entanto, se considerarmos as ligações cruzadas C-C (349 kJ mol^{-1} , aproximadamente) esta energia já é demasiado baixa para as dissociar das cadeias de polímero. É praticamente impossível alcançar estes níveis de energia e distribuí-los uniformemente pelas borrachas, pela dificuldade dos reagentes envolvidos em se difundirem pela estrutura em rede do composto [30].

Outras condicionantes do processo de desvulcanização:

- As propriedades da borracha desvulcanizada;
- O custo;
- Os efeitos ambientais.

Destes três, o problema central reside no custo. Por um lado, o controlo da poluição para determinar os efeitos ambientais da desvulcanização significa mais custos para as empresas: tendo um potencial redutor da poluição quando comparado com a deposição ou aterro da borracha em fim de vida, não deixa de ser necessário

o cumprimento de todos os pressupostos legais e regulamentos ambientais, como é exemplo o controlo dos compostos químicos libertados durante a desvulcanização mecano-química e a sua posterior recuperação ou reutilização; estudos apontam para um custo de controlo da poluição de dez a trinta por cento do custo da desvulcanização, variando de método para método. Por outro lado, as menores propriedades mecânicas e o maior custo associado da borracha desvulcanizada em relação à borracha virgem - ainda é muito barata, um custo de poucos centimos por kg - tornam a primeira pouco competitiva no mercado da borracha em geral, optando os industriais por apostar no lucro em vez de proteger o ambiente. É assim necessário determinar as melhores áreas em serviço para este tipo de borracha e torná-la competitiva nesses mercados específicos [2].

Merece igualmente destaque como obstáculo à desvulcanização da borracha o facto de algumas das técnicas deste processo e muitos dos resultados obtidos estarem ainda em segredo, protegidos por patentes registadas e dependentes de mais testes e análises para serem lançados no mercado e disponíveis para o público. Este fenómeno impede a uniformização de processos, métodos e produtos e a implementação de uma gestão da qualidade eficaz [10].

3. Procedimento experimental

O plano de trabalhos visou desenvolver um processo de desvulcanização das rebarbas de borracha SBR resultantes do processo de fabrico de solas de sapatos na empresa Atlanta. Foi utilizado o agente de desvulcanização como agente químico de desvulcanização em combinação com a ação dos rolos mecânicos, dita desvulcanização mecano-química. A eficiência do processo foi testada com recurso a técnicas de espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e termogravimetria e à caracterização das propriedades físicas, química e mecânicas das solas após vulcanização das formulações desenvolvidas. A caracterização destas formulações, compostas por misturas de borracha reciclada e borracha virgem, foi efetuada por comparação com o produto vulcanizado comercial. O objetivo final do trabalho é a implementação do processo nas instalações da empresa Atlanta, à escala industrial, através do “scale-up” do processo de desvulcanização mecano-química otimizado à escala laboratorial.

3.1. Desvulcanização mecano-química

Esta tarefa, levada a cabo nas instalações fabris da Atlanta, deverá conduzir ao desenvolvimento de um processo de desvulcanização com alteração mínima ao nível das cadeias poliméricas. Espera-se ainda que o processo seja capaz de ativar os materiais desvulcanizados de modo a que, uma vez misturados com borracha virgem para vulcanização, restabeleçam ligações químicas efetivas entre si e com a borracha virgem.

A desvulcanização mecano-química das rebarbas de borracha SBR foi realizada por dois rolos mecânicos na distância mínima entre eles como agentes de tensão de corte, às quais eram adicionadas agente de desvulcanização química (ilustrados na figura 5) e óleo de processamento (figura 6), fundamental para a fluidez e ligação do desvulcanizado. A mistura de borracha foi desvulcanizada numa gama de temperaturas otimizadas, durante não mais que um determinado tempo otimizado. O aumento da temperatura do sistema é resultado do atrito criado pelas sucessivas passagens da borracha nos rolos.



Figura 4 - Rolos mecânicos utilizados para desvulcanização das rebarbas de borracha (a) e aspecto do agente de desvulcanização depois de cortado em pequenos pedaços (b).

Realizaram-se ensaios com diferentes concentrações de agente. Para isso pesaram-se as massas de borracha e de agente necessárias para que a proporção de agente de desvulcanização fosse a pretendida. A temperatura foi medida nos rolos e na borracha em intervalos de 1 minuto, utilizando-se um termômetro digital de infravermelhos. O agente de desvulcanização foi cortado em pequenos pedaços com o auxílio de uma guilhotina, permitindo assim uma melhor incorporação deste nas rebarbas de borracha. O arrefecimento dos rolos era conseguido pelo fluxo, no seu interior, de um circuito de água fria acoplado à máquina, controlado por torneira.



Figura 5 - Adição de óleo de processamento à mistura de borracha moída e agente de desvulcanização nos rolos mecânicos (a) e aspecto de rabarbas de borracha desvulcanizadas (b).

3.1.1. Ensaios de teste I

Numa fase inicial a desvulcanização foi concretizada utilizando-se os valores de referência para quantidade de agente e tempo de reação fornecidos pelo produtor do agente de desvulcanização, adicionado logo no início do ensaio. O objetivo foi perceber, através da posterior determinação da percentagem de solúveis e da percentagem de desvulcanização, o que acontece genericamente num ensaio de desvulcanização mecano-químico e comparar os resultados com o produto desvulcanizado obtido por um fornecedor diferente. Os ensaios realizados estão expostos na tabela seguinte.

Tabela 1 - Ensaios de desvulcanização realizados na empresa Atlanta e posterior comparação com o produto desvulcanizado de outro fornecedor.

Ensaio	Método	t _{reação} (min)	Extração	Remoção do solvente após inchamento
Atlanta	Rolos mecânicos Phr de agente otimizado	Tempo otimizado	Soxhlet c/ acetona	Papel absorvente e pancadas leves
Atlanta_2	Rolos mecânicos Phr de agente otimizado	Tempo otimizado	S/ extração	Papel absorvente e pancadas leves
Desvulc. PT	-	-	Soxhlet c/ acetona	Papel absorvente e pancadas leves

3.1.2. Ensaios de teste II

Numa segunda fase da desvulcanização a alimentação manual do agente de desvulcanização nos rolos mecânicos, após a borracha ser colocada, foi feita de duas formas:

- a) numa só toma no início do ensaio;
- b) em duas tomas, uma no início e outra a meio do ensaio (cerca de 50 % da massa em cada toma);

O objetivo foi tentar perceber qual o modo que permitiria uma melhor homogeneização e mistura do agente de desvulcanização na borracha variando

também o tempo de reação. Esta série de ensaios serviu também como teste ao procedimento descrito na ficha técnica do agente de desvulcanização. A tabela 2 resume os vários ensaios realizados.

Tabela 2 - Descrição dos ensaios realizados: a) numa só toma no início do ensaio ou b) em duas tomas, uma no início e outra a meio do ensaio.

Ensaio	Agente (phr)	$t_{\text{reação}}$ (min)	Alimentação agente
A0	-	Ótimo	-
A1	Ótimo	Baixo	a)
A2	Ótimo	Ótimo	a)
A3	Ótimo	Ótimo	b)
A4	Alto	Baixo	b)
A5	Alto	Ótimo	b)

3.2. Formulações

Depois de desvulcanizadas, as rebarbas ou as solas defeituosas de borracha foram misturadas nos rolos mecânicos com borracha virgem (conforme ilustrado na figura abaixo), em diferentes proporções, para ligarem fisicamente entre si antes da vulcanização subsequente.



Figura 6 - Incorporação de produto desvulcanizado na borracha virgem nos rolos mecânicos (a), aspeto da borracha virgem (b) e partículas de enxofre (c).

A borracha virgem seguia a “fórmula” aplicada pela empresa Atlanta, tendo sido previamente efetuada na cadeia de produção a mistura com os compostos do processo (aceleradores, ativadores e outras cargas) antes de ser colocada nos rolos mecânicos em conjunto com o produto desvulcanizado. Eram ainda adicionadas às formulações várias quantidades de enxofre, elemento importante na densidade de ligações cruzadas presentes na borracha. As formulações ficavam nos rolos o tempo necessário até se encontrarem coesas e homogêneas. O aspeto da borracha após ser retirada dos rolos mecânicos está ilustrado na figura 8.



Figura 7 - Aspeto de uma formulação de borracha após sair dos rolos.

Terminada esta etapa as amostras foram introduzidas em moldes (g de borracha por cada molde) e colocadas em fornos à temperatura da cadeia de produção durante o tempo necessário para serem vulcanizadas. Depois de arrefecidas ao ar com auxílio de ventoinhas, estão prontas a ser analisadas, em provetes devidamente padronizados, por ensaios mecânicos e físico-químicos para definição da melhor formulação a ser utilizada para incorporar as rebarbas no processo de fabrico das solas de sapatos. A figura seguinte resume o procedimento descrito neste parágrafo.



Figura 8 - Fornos (a) e moldes (b) utilizados na empresa Atlanta para a vulcanização de solas de sapatos e aspeto de uma sola vulcanizada a partir de produto desvulcanizado (c).

3.2.1. Série de ensaios I

A tabela 3 resume a primeira série de ensaios. A quantidade de óleo usada na desvulcanização das rebarbas foi de alto phr. Algumas aspetos a ter em consideração no desenvolvimento dos ensaios:

1. O ensaio 50/50(S) (amostra contendo 50 % de borracha desvulcanizada (BD) e 50 % de borracha virgem aditivada (BVA)) é de um ensaio em que se desvulcanizou, ao invés de rebarbas, uma sola de sapato com defeito, para posterior comparação de resultados.

A quantidade de enxofre foi calculada apenas em relação ao real teor de polímero nas rebarbas: a realização de testes de termogravimetria (secção 3.4) indicou que apenas cerca de 50% da borracha desvulcanizada corresponde a polímero SBR, dados coincidentes com a literatura.

Tabela 3 - Diferentes formulações obtidas na primeira série de ensaios.

Referência	Composição
Padrão	100% BV aditivada + alto phr enxofre
30/70_HS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + alto phr enxofre
50/50_HS	50% BD (rebarbas) + 50% BV aditivada + alto phr enxofre
50/50(S)_HS	50% BD (sola) + 50% BV aditivada + alto phr enxofre
75/25_HS	75% BD (rebarbas) + 25% BV aditivada + alto phr enxofre
90/10_HS	90% BD (rebarbas) + 10% BV aditivada + alto phr enxofre

3.2.2. Série de ensaios II

A tabela 4 resume a segunda série de ensaios. Nestes, repetiram-se duas das formulações e as condições da primeira série para testar a reprodutibilidade do processo, utilizando-se a mesma quantidade de óleo de processamento e a mesma proporção de enxofre. Introduziu-se ainda uma nova formulação (20/80).

Tabela 4 - Diferentes formulações obtidas na segunda série de ensaios.

Referência	Composição
Padrão	100% BV aditivada + alto phr enxofre
20/80_HS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + alto phr enxofre
30/70_HS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + alto phr enxofre
50/50_HS	50% BD (rebarbas) + 50% BV aditivada + alto phr enxofre

3.2.3. Série de ensaios III

O trabalho efetuado nesta série de ensaios está sumariado na tabela abaixo. Alterou-se a quantidade de enxofre numa das solas, mantendo alto phr de óleo na desvulcanização das rebarbas, para estudar o seu efeito nas propriedades mecânicas da borracha.

Tabela 5 - Diferentes formulações obtidas na terceira série de ensaios.

Referência	Composição
30/70_HS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + alto phr enxofre
30/70_MS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + médio phr enxofre

3.2.4. Série de ensaios IV

As formulações concebidas na série de ensaios IV estão definidas na tabela 6. Baixo phr (LO na referência) foi a quantidade de óleo introduzida na desvulcanização das rebarbas, para aferir o seu efeito nas propriedades mecânicas da borracha, tanto para médio phr de enxofre como para alto.

Tabela 6 - Diferentes formulações obtidas na quarta série de ensaios.

Referência	Composição
20/80_LO_MS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + médio phr enxofre
30/70_LO_MS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + médio phr enxofre
30/70_LO_HS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + alto phr enxofre
50/50_LO_MS	50% BD (rebarbas) + 50% BV aditivada + médio phr enxofre

3.2.5. Série de ensaios V

O procedimento da quinta série de ensaios de formulações efetuadas na empresa Atlanta encontra-se na tabela seguinte. A adição de uma nova formulação com menos desvulcanizado (10/90) e variação nas quantidades de enxofre (baixo e médio phr) e de óleo (baixo e alto phr) foram as modificações levadas a cabo.

Tabela 7 - Diferentes formulações obtidas na quinta série de ensaios.

Referência	Composição
Padrão_LS	100% BV aditivada + baixo phr enxofre
Padrão_MS	100% BV aditivada + médio phr enxofre
10/90_HO_LS	10% BD (rebarbas) + 90% BV aditivada + baixo phr enxofre
10/90_HO_MS	10% BD (rebarbas) + 90% BV aditivada + médio phr enxofre
20/80_HO_LS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + baixo phr enxofre
20/80_HO_MS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + médio phr enxofre
20/80_LO_LS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + baixo phr enxofre
20/80_LO_MS	20% BD (rebarbas) + 80% BV aditivada + médio phr enxofre
30/70_HO_LS	30% BD (rebarbas) + 70% BV aditivada + baixo phr enxofre

3.3. Avaliação da densidade de ligações cruzadas e percentagem de desvulcanização

No DEMM foram efetuados ensaios para determinação da densidade das ligações cruzadas tendo como base a norma ASTM D6814-02 e cálculo das percentagens de desvulcanização.

Por cada teste e série de ensaios efetuados na empresa Atlanta, eram trazidas réplicas das diferentes séries de amostras de SBR. Estas amostras incluíam rebarbas das solas de sapatos da empresa Atlanta, produto desvulcanizado de granulometria entre 1-2 mm e as solas vulcanizadas após incorporação de borracha virgem e produto desvulcanizado.

Tendo como base as normas ASTM D6814-02 [31] e ASTM D297 [32], cada amostra com cerca de 10 g foi extraída em soxhlet com acetona quente durante 16 h de modo a remover todos os componentes de baixo peso molecular (óleo de processamento, sílica, corantes) e seca numa estufa a 70 ± 2 °C durante 16 h, onde ocorre a evaporação da acetona, para depois ser pesada e colocada a inchar em cerca de 200 ml de ciclohexano (substituído de 24 em 24 h) durante 72 h à temperatura ambiente. Finda esta etapa, limpou-se a superfície, ao remover parte do solvente com papel, pesou-se a amostra inchada, secou-se numa estufa a 70 ± 2 °C durante 16 ± 1 h (para evaporação do restante solvente incorporado na amostra) e deixou-se a arrefecer à temperatura ambiente para ser pesada. As figuras seguintes resumem e ilustram o procedimento descrito.

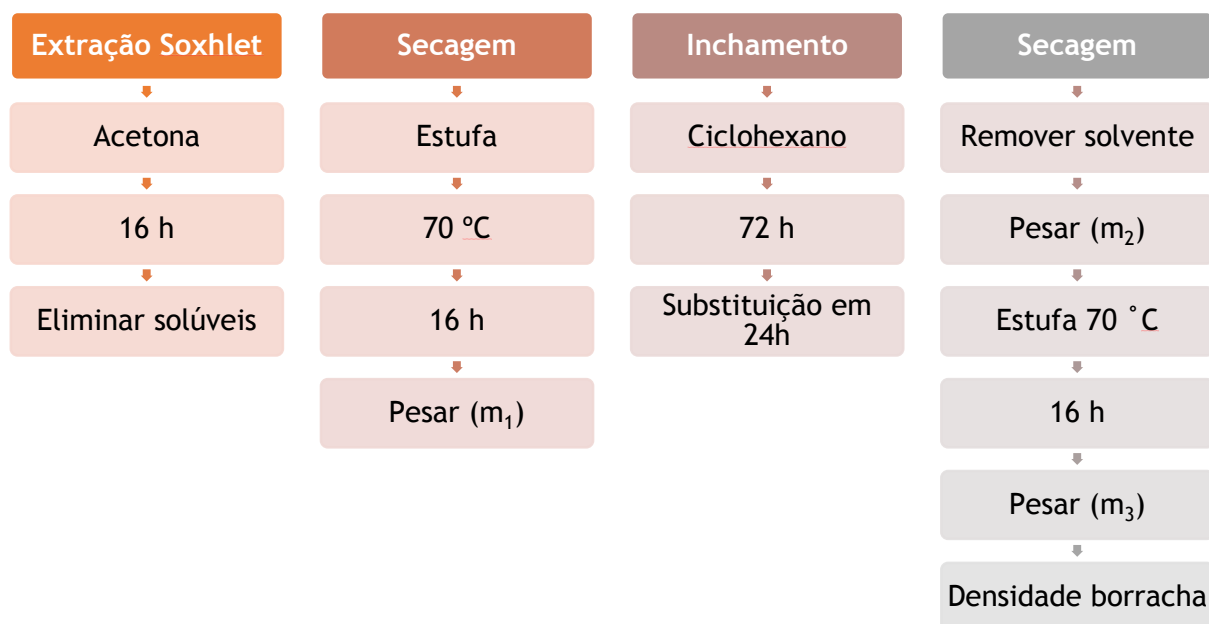


Figura 9 - Esquema de procedimento da norma ASTM D6814-02.



Figura 10 - Extração em soxhlet (a), inchamento em ciclohexano (b), remoção do solvente (c) e medição da densidade da borracha (d).

A densidade da borracha (ρ , g/cm³) a 23 °C foi determinada de acordo com o princípio de Arquimedes, tendo sido pesadas $0,5 \pm 0,1$ g de borracha a seco e em molhado num recipiente contendo metanol (por se espalhar bem na borracha):

$$\rho = 0,7913 \times \frac{A}{A - B} \quad (1)$$

A = massa da amostra seca, g;

B = massa da amostra imersa em metanol, g;

0,7913 = ρ metanol a 23 °C, g/cm³.

A equação de Flory-Rehner apresentada na norma ASTM D6814-02 [31] calcula a densidade das ligações cruzadas, a partir da qual é possível estimar a percentagem de desvulcanização por comparação da densidade de ligações cruzadas da borracha antes e após ter sido desvulcanizada. Assim:

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r)/2]} \quad (2)$$

em que:

v_e = número efetivo de cadeias numa rede por unidade de volume;

V_r = fração volumétrica de polímero numa cadeia inchada em equilíbrio com o solvente puro, como calculada pela Equação a seguir:

$$V_r = \frac{\text{massa de borracha seca/densidade da borracha seca}}{\frac{\text{massa de borracha seca}}{\text{densidade da borracha seca}} + \frac{\text{massa de solvente absorvido pela amostra}}{\text{densidade do solvente}}} \quad (3)$$

χ_1 = parâmetro de interação polímero-solvente;

V_1 = volume molar do solvente;

O parâmetro de interação SBR-ciclohexano foi retirado da norma ASTM D6814-02 [31], sendo o seu valor de 0,489.

$$\% \text{ desvulcanização} = \left[1 - \left(\frac{v_{e,\text{desvulcanizada}}}{v_{e,\text{vulcanizada}}} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

A percentagem de solúveis é calculada através da equação:

$$\% \text{ sol} = \left[\frac{m_1 - m_3}{m_1} \right] \times 100 \quad (5)$$

sendo:

m_1 = massa da amostra antes do teste de inchamento;

m_3 = massa da amostra depois de inchada e seca na estufa.

3.3.1. Análise de Horikx

Segundo a literatura, Horikx [33] formulou uma teoria relacionando a fração solúvel, após degradação da cadeia principal da borracha, com a diminuição relativa da densidade de ligações cruzadas. São utilizadas duas equações para cálculo e descrição de dois casos limite: na primeira o decréscimo da densidade de ligações é devido somente à quebra das ligações na cadeia principal e na segunda o mesmo decréscimo acontece apenas por causa da quebra das ligações cruzadas [16].

Para o primeiro caso temos:

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i} \right) = 1 - \left[\frac{\left(1 - s_f^{\frac{1}{2}} \right)^2}{\left(1 - s_i^{\frac{1}{2}} \right)^2} \right] \quad (6)$$

em que:

s_i = fração solúvel da borracha não desvulcanizada;

s_f = fração solúvel da borracha desvulcanizada;

v_i = densidade de ligações cruzadas da borracha não desvulcanizada;

v_f = densidade de ligações cruzadas da borracha desvulcanizada.

No segundo caso limite temos:

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i} \right) = 1 - \left[\frac{\gamma_f \left(1 - s_f^{\frac{1}{2}} \right)^2}{\gamma_i \left(1 - s_i^{\frac{1}{2}} \right)^2} \right] \quad (7)$$

Os parâmetros γ_f e γ_i dizem respeito ao número médio de ligações cruzadas por cadeia no gel após e antes da desvulcanização, respetivamente. Estes são calculados de acordo com a seguinte equação:

$$s = \frac{(2 + \gamma) - \sqrt{\gamma^2 + 4\gamma}}{2\gamma} \quad (8)$$

em que s , a fração solúvel do polímero, é dada pela equação (5)/100.

3.4. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica para determinar a quantidade de orgânicos, negro de fumo e cinzas num composto de borracha. A massa da amostra de borracha é aquecida a uma velocidade constante num ambiente controlado (oxigénio, árgon) até uma determinada temperatura. O objetivo desta análise é apurar o real teor de borracha (parte elastómera) dos produtos desvulcanizados [34,35].

Os testes foram realizados na máquina *Sataram TGA 92-16.18* instalada na FEUP e consistiram em sujeitar um pequeno pedaço de borracha (cerca de 10 a 12 mg), colocado num cadinho de platina, ao aumento da temperatura. O ciclo térmico definido está representado no gráfico da figura 12. Foram ensaiadas quatro réplicas de uma amostra de rebarbas de solas produzidas na empresa Atlanta: duas delas extraídas em acetona (soxhlet) e as outras duas sem qualquer tipo de tratamento. As termogravimetrias foram realizadas em atmosfera só de oxigénio e em atmosfera só de árgon (uma réplica de cada tipo por atmosfera).

Com este procedimento pretende-se determinar o teor de óleo e borracha das rebarbas para cálculo da quantidade de agente de desvulcanização a adicionar na desvulcanização e da quantidade de enxofre a adicionar nas formulações.

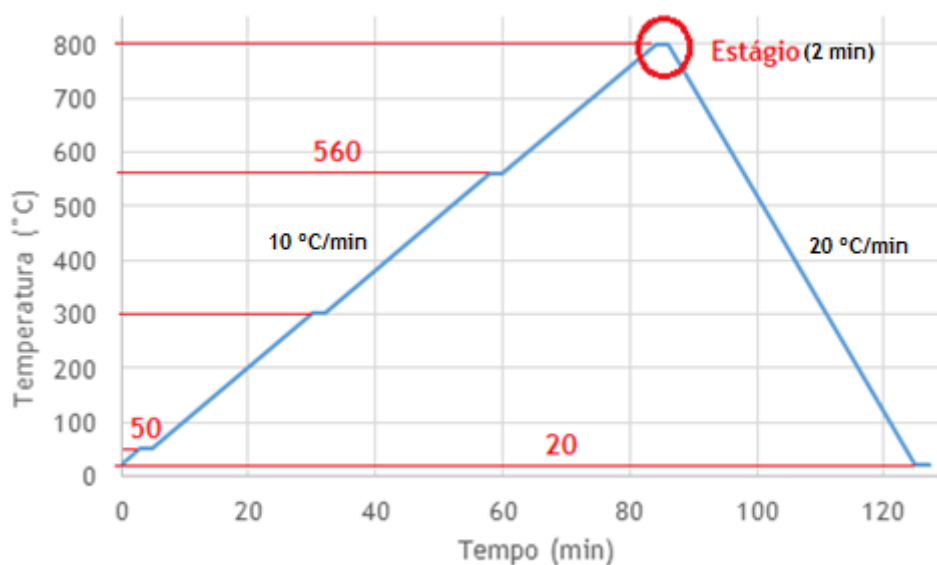


Figura 11 - Ciclo térmico e parâmetros inseridos na análise termogravimétrica da borracha: taxas de aquecimento de 10 °C/min, arrefecimento a 20 °C/min e estágios de 2 min.

3.5. Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) é uma técnica de observação e obtenção de imagens da superfície de materiais ou espécies sólidos. Tem maior capacidade de resolução e profundidade de focagem que um microscópio ótico convencional por utilizar um feixe focado de elétrons de alta energia que gera uma variedade de sinais quando em contacto com o material a ser analisado. Estes sinais são fruto das interações entre os elétrons e a amostra e transmitem informações desta em relação à sua morfologia, topografia e composição química (na presença de EDS), para além da estrutura e orientação cristalina (EBSD) [36,37].

O trabalho experimental foi efetuado no CEMUP e englobou examinar por técnicas de MEV ambiental de alta resolução, em conjunto com EDS e EBSD, a morfologia e a composição química de várias amostras no equipamento *Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M*. A análise morfológica foi realizada por observação direta da topografia das superfícies e das superfícies de fratura dos ensaios de rasgamento das solas de borracha. Foram analisadas e comparadas entre si solas vulcanizadas de borracha padrão e de formulações. Os espécimes, previamente revestidos com filme fino de Au/Pd durante 70 segundos e com uma corrente de 15 mA por pulverização catódica (*sputtering*), utilizando o equipamento *SPI Module Sputter Coater*, foram colocados no suporte e colados com fita de carbono (figura 13). As condições em que foram obtidas as imagens e os espectros estão nas respetivas legendas.



Figura 12 - Suporte com várias amostras colocado no equipamento de MEV.

3.6. Infravermelhos por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para obter um espectro infravermelho de absorção e transmissão (emissão) moleculares de um sólido, líquido ou gás. Como estruturas moleculares diferentes produzem espectros diferentes, o FTIR revela-se fundamental para vários tipos de análises: identificação de materiais desconhecidos, determinação da quantidade de componentes numa mistura, informação sobre átomos e suas ligações, entre outras aplicações. A transformada de Fourier serve para medir o raio de luz absorvido pelo material a cada comprimento de onda e converter os dados em espectro. A reflexão total atenuada (ATR) permite que qualquer tipo de superfície de uma amostra (demasiado espessa ou absorvente) seja examinada por espectroscopia de infravermelhos, sem preparação prévia [38,39].

O trabalho experimental consistiu em analisar duas amostras de rebarbas desvulcanizadas na empresa Atlanta (com teores de desvulcanização de 15 % e 80 %), uma amostra de borracha comercial de outro fabricante desvulcanizada em 51 % e uma amostra de rebarbas. O objetivo foi determinar, por comparação de resultados, se, acompanhada da cisão das ligações cruzadas, há degradação da cadeia principal do polímero no processo de desvulcanização. Este fenómeno é identificado pela formação de novos picos e pela variação na intensidade dos picos correspondentes às várias estruturas moleculares. O procedimento foi levado a cabo na FEUP, no equipamento *JASCO FT/IR-4100: Fourier Transform Infrared Spectrometer* com auxílio do programa *Spectra Manager*. Foi utilizado um cristal de germânio e efetuada uma aquisição com resolução 4 cm^{-1} e 64 scans/min.

4. Análise e discussão dos resultados

O objetivo desta tese é reciclar 100 % dos resíduos de borracha vulcanizada produzidos na empresa Atlanta através da sua incorporação no processo de fabrico. O produto obtido será lançado no mercado como componente de calçado reciclado, uma área onde os recentes desenvolvimentos têm atraído a atenção dos consumidores mais preocupados com os fatores ambientais.

De acordo com a empresa Atlanta, a perda de propriedades físicas e mecânicas da borracha vulcanizada reciclada (sola obtida após vulcanização da formulação) não deve ser superior a 5-10 % da borracha vulcanizada padrão. O cumprimento destes requisitos iniciais é possível se o teor de borracha desvulcanizada incorporada na borracha virgem se situar entre 10 e 40 % da massa total das formulações produzidas nos rolos mecânicos [17,40].

4.1. Densidade das ligações cruzadas e percentagem de desvulcanização

Os resultados são apresentados em função da média das diferentes amostras analisadas. Cada amostra tinha, no mínimo, três réplicas com cerca de 5 gramas, tendo os cálculos sido efetuados para cada uma delas.

4.1.1. Desvulcanização mecano-química

4.1.1.1. Ensaios de teste I

Os resultados do primeiro teste de ensaios efetuados na empresa Atlanta estão resumidos na tabela seguinte.

Tabela 8 - Resultados obtidos na análise da borracha desvulcanizada.

Ensaio	Método	t _{reação} (min)	Lavagem	Remoção do solvente pós inchamento	%sol	%desvulc
Atlanta	Rolos mecânicos Phr de agente otimizado	Tempo otimizado	Soxhlet c/ acetona	Papel absorvente e pancadas leves	3.01	7.38
Atlanta_2	Rolos mecânicos Phr de agente otimizado	Tempo otimizado	s/ lavagem	Papel absorvente e pancadas leves	17.7	40.4
Desvulc. PT	-	-	Soxhlet c/ acetona	Papel absorvente e pancadas leves	6.8	44.3

A comparação inicial é efetuada através da etapa de extração da borracha desvulcanizada. É clara a substancial diminuição da quantidade de solúveis presentes na borracha e da percentagem de desvulcanização quando a lavagem em soxhlet é levada a cabo (ensaios Atlanta e Atlanta_2). Esta comparação de resultados atesta a importância deste passo para a obtenção de resultados fidedignos, revelando-se fundamental para uma caracterização real das propriedades do produto obtido: a remoção do óleo de processamento, do agente de desvulcanização e de todos os componentes de baixo peso molecular que não são borracha conduz somente à quantificação da fração volúmica de polímero na rede inchada. Faz por isso todo o sentido, pela perda de massa envolvida, a diminuição dos valores da amostra Atlanta_2 para a amostra Atlanta.

Este primeiro ensaio de teste (Atlanta) revelou uma baixa percentagem de solúveis e de desvulcanização. As razões devem-se certamente ao facto de não ter sido atingido a temperatura necessária para a ativação do agente de desvulcanização (gama de temperaturas ótima) e à fraca homogeneização deste na borracha. Diferentes áreas da amostra poderão revelar diferentes percentagens de desvulcanização, já que era visível a olha nu zonas esbranquiçadas no produto final que correspondem ao agente de desvulcanização.

Inserida nos resultados apresentados na tabela 8 está também a análise a uma borracha desvulcanizada de outra empresa de solas de borracha para calçado com o

objetivo de comparar os valores obtidos. A média da densidade de ligações cruzadas da borracha SBR utilizada para o cálculo da percentagem de desvulcanização, por se desconhecer os valores iniciais de vulcanização, foi $1.00\text{E-}04$ [41] e $2.46\text{E-}04$ [42]. Os resultados obtidos mostram uma elevada percentagem desvulcanização para uma baixa quantidade de solúveis. É possível afirmar, por este último fator, que o método utilizado por este fabricante consegue manter um elevado peso molecular na borracha, sendo pouco provável uma quebra nas ligações da cadeia principal (a maior parte das ligações quebradas foram as cruzadas).

4.1.1.2. Ensaios de teste II

Os resultados do segundo teste de ensaios efetuados na empresa Atlanta estão resumidos na tabela seguinte.

Tabela 9 - Resultados obtidos na análise da borracha desvulcanizada: a) numa só toma no início do ensaio ou b) em duas tomas, uma no início e outra a meio do ensaio.

Ensaio	Agente (phr)	t _{reação} (min)	Alimentação agente	% sol	% desvulc
A0	-	Ótimo	-	2.1	23.0
A1	Ótimo	Baixo	a)	3.1	21.9
A2	Ótimo	Ótimo	a)	3.0	29.5
A3	Ótimo	Ótimo	b)	3.3	16.6
A4	Alto	Baixo	b)	4.4	35.3
A5	Alto	Ótimo	b)	4.2	22.1

A comparação dos ensaios A0 e A1 da tabela 9 revelam que o agente de desvulcanização não está a reagir da melhor forma com a borracha. Ainda assim, o ensaio A1 realizou-se em metade do tempo. Isto pode significar que a gama de temperaturas de reação (gama ótima de temperaturas) não foi atingida e a desvulcanização não se deu em toda a sua extensão. Os ensaios A1 e A2 confirmam esta hipótese: houve um aumento da percentagem de desvulcanização para o mesmo método de alimentação e maior tempo de reação.

Quanto aos métodos de alimentação do agente de desvulcanização, é evidente que a mistura em duas tomas conduz a valores mais baixos de desvulcanização (A2 e A3), sendo portanto prejudicial ao processo. Com este sistema perde-se o efeito do

agente de desvulcanização, já que durante os minutos iniciais (metade do tempo total) a borracha só está a reagir com 50 % do agente.

O aumento do teor de agente de desvulcanização melhora moderadamente a percentagem de desvulcanização (A1 e A4). No entanto, para alto phr, o aumento do tempo de reação piora os resultados de desvulcanização (A4 e A5). Primeiro porque o agente de desvulcanização tem enxofre na sua composição: quanto maior for a quantidade de agente adicionada maior vai ser a probabilidade do enxofre reagir com a borracha e formar novas ligações cruzadas. Segundo, o aumento do tempo poderá reverter o processo e vulcanizar a borracha. Na prática, vai ocorrer competição entre a quebra das ligações cruzadas de enxofre e a recombinação dos radicais livres. Esta competição poderá conduzir, com o tempo, à formação de novas ligações cruzadas em vez de quebrar as já existentes. O teste vai de encontro à sugestão do fornecedor de utilizar a quantidade ótima de agente de desvulcanização.

Os ensaios de teste serviram para otimizar a desvulcanização mecano-química das rebarbas de SBR e definir as seguintes condições ideais de processamento, para obter uma carga mais homogênea, sem agente não dissociado:

1. Adição da concentração ótima de agente no início do ensaio;
2. Tempo de reação otimizado.

Estes vão ser os parâmetros a usar na preparação de novas formulações.

4.1.2. Formulações

A introdução de óleo de processamento diminui o atrito e, conseqüentemente, as tensões de corte dos rolos mecânicos na borracha. O desvulcanizado torna-se menos rígido e menos seco, conduzindo a um menor aquecimento dos rolos (menor risco de ocorrer vulcanização) e a uma maior taxa de desvulcanização. A tabela seguinte apresenta as percentagens de desvulcanização das rebarbas utilizadas na conceção das respetivas formulações das diferentes séries.

Tabela 10 - Teor de desvulcanização e desvio padrão das rebarbas utilizadas na conceção das respectivas formulações das diferentes séries.

Série	% desvulcanização
I	84,4 ± 2,05*
II e III	87,9 ± 0,18
IV	86,8 ± 1,92
V	82,4 ± 1,47

*estes valores foram determinados a partir da média dos valores de desvulcanização das rebarbas e da sola defeituosa

Os resultados alcançados foram obtidos para adições de óleo de baixo ou alto phr e mostram um aumento considerável do teor de desvulcanização das séries de ensaios quando comparadas com os ensaios de teste (cerca de 40 %). É de sobremaneira claro o efeito do óleo adicionado durante o processo nos resultados.

De destacar o contributo da otimização do procedimento experimental para os resultados obtidos. As extrações, inchamento e mediações passaram a ser mais fluídas e naturais, baixando naturalmente a quantidade de erros (perdas de material, deficiente extração do solvente). Consideramos, por isso, credíveis os resultados condizentes com um aumento do teor de desvulcanização dos diferentes produtos desvulcanizados ao longo das formulações produzidas.

4.1.2.1. Séries de ensaios

Os resultados das sequências de ensaios, no que diz respeito à densidade de ligações cruzadas, são apresentadas a seguir. De referir que foi decidido não avançar com as borrachas de composição 90/10 pela dificuldade que estas revelaram na etapa de vulcanização e pelo aspeto físico que apresentaram, muito longe de poderem servir como alternativa de sola de sapato para calçado.

Tabela 11 - Densidade de ligações cruzadas (ν) para as formulações da primeira série de ensaios.

Referência	ν (mol/cm ³)
Padrão	6,70E-04 \pm 0,20E-04
30/70_HS	9,68E-04 \pm 1,39E-04
50/50_HS	1,01E-03 \pm 0,17E-03
50/50(S)_HS	4,67E-04 \pm 0,16E-04
75/25_HS	1,15E-03 \pm 0,20E-03

A densidade de ligações cruzadas da sola defeituosa 50/50(S)_HS encontra-se mais próxima da sola padrão, o que era expectável tendo em conta que neste caso o desvulcanizado é sola e não rebarbas. A vulcanização da sola obedece a um procedimento e o seu comportamento é controlado: a amostra de borracha é colocada no molde e prensada com aplicação de temperatura. Já as rebarbas, pequenos pedaços de borracha que saem da forma do sapato e ficam em contacto com a parte de menor espessura do molde (ver figura 9-b), são mais finas do que as solas e estão por isso sujeitas a uma maior vulcanização e densidade de ligações cruzadas.

No que diz respeito ao desvulcanizado obtido de rebarbas, verifica-se um ligeiro aumento da densidade de ligações cruzadas com o aumento da quantidade de borracha desvulcanizada utilizada na mistura (veja-se de 30/70 para 50/50 e 75/25). Tal deve-se ao facto de o agente de desvulcanização possuir na sua composição compostos que promovem a formação de ligações cruzadas quando os radicais livres são sujeitos a temperaturas de vulcanização. A densidade de ligações cruzadas não deve ser muito elevada devido à possibilidade de algumas ligações serem de baixa energia (dissulfídicas ou polissulfídicas): quanto mais fracas forem as ligações, menor vai ser a resistência da borracha. Como tal, dever-se-á nos próximos ensaios modificar as formulações a vulcanizar, diminuindo a percentagem de enxofre.

Os resultados obtidos para as formulações com menor teor de enxofre são apresentadas na tabela 12.

Tabela 12 - Densidade de ligações cruzadas (ν) para as formulações das séries de ensaios seguintes.

Referência	ν (mol/cm ³)
Padrão_LS	2,79E-04 \pm 0,10E-04
Padrão_MS	5,13E-04 \pm 1,35E-04
10/90_LS	2,74E-04 \pm 0,19E-04
10/90_MS	5,25E-04 \pm 0,52E-04
20/80_LS	2,46E-04 \pm 0,23E-04
20/80_MS	4,59E-04 \pm 0,71E-04
30/70_LS	2,36E-04 \pm 0,71E-04
30/70_MS	4,48E-04 \pm 0,49E-04

A análise dos resultados indica que a diminuição da quantidade de enxofre se traduz numa diminuição da densidade das ligações cruzadas. Este comportamento já seria de esperar, uma vez que quanto menos enxofre existir na mistura menor é a probabilidade de se formarem ligações cruzadas de enxofre entre as cadeias. O seu efeito nas propriedades mecânicas da borracha será estudado a seguir.

4.1.3. Análise de Horikx

A representação das duas curvas limite relacionando a fração solúvel com a densidade relativa de ligações cruzadas está apresentada na Fig. 14.

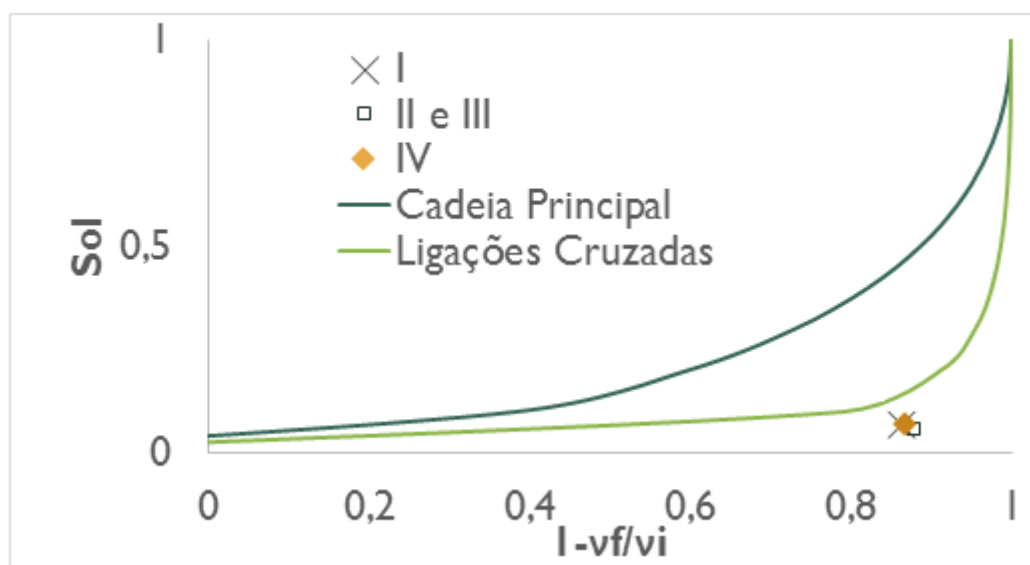


Figura 13 - Gráfico da análise de Horikx: fração solúvel de borracha após desvulcanização em função do decréscimo relativo da densidade de ligações cruzadas para os vários ensaios.

Analisando a Figura 14, concluiu-se que a desvulcanização mecano-química efetuada nas condições descritas é propícia essencialmente à quebra de ligações cruzadas sem afetar as ligações na cadeia principal, mesmo para uma elevada percentagem de desvulcanização como as obtidas nas séries de ensaios.

Uma vez que a energia de dissociação das ligações S-S (273 kJ/mol) e C-S (302 kJ/mol) é menor do que a energia de dissociação da ligação C-C (349 kJ/mol), é aceitável e por isso justificável que apenas tenha ocorrido degradação das ligações cruzadas.

4.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das formulações analisadas foram a resistência ao rasgamento e a abrasão.

4.2.1. Rasgamento

Os resultados da resistência ao rasgamento da primeira série de ensaios estão resumidos no gráfico da figura seguinte:

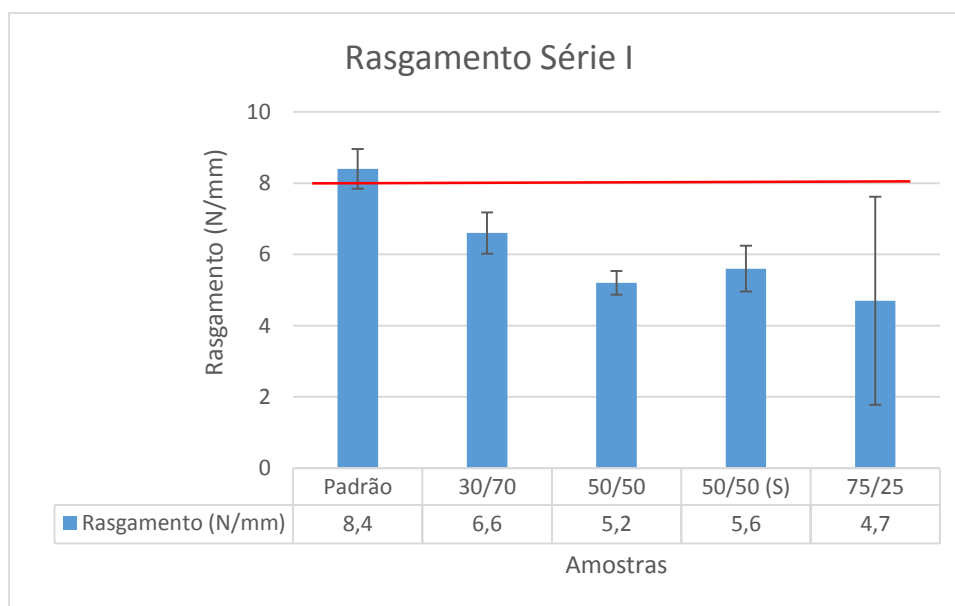


Figura 14 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da primeira série de formulações (alto phr de óleo e alto de enxofre).

O valor mínimo de resistência ao rasgamento para solas de borracha como componente de calçado comercial é de 8 N/mm (dados obtidos da empresa Atlanta e do CTCP), pela força necessária para rasgar três provetes no sentido x e três provetes no sentido y [43]. Como é visível no gráfico, a única amostra que cumpre

esse requisito é a padrão. Para as restantes amostras é visível o decréscimo contínuo desta propriedade à medida que o teor de desvulcanizado na formulação aumenta. A sola 50/50(S), obtida a partir da sola de sapato defeituosa, apresenta, face à amostra 50/50, um aumento de 0,4 N/mm na resistência ao rasgamento. Este ligeiro acréscimo resulta da menor densidade de ligações cruzadas das solas em relação às rebarbas e reflete-se nas formulações com a mesma quantidade de desvulcanizado (ver tabela 11). A amostra 75/25 foi excluída por apresentar, em relação à amostra padrão, perdas na resistência ao rasgamento na ordem dos 50% com uma grande barra de erro associada, longe do exigido para os requisitos mínimos da empresa.

Os resultados da resistência ao rasgamento da segunda e terceira séries de ensaios estão resumidos no gráfico da figura seguinte:

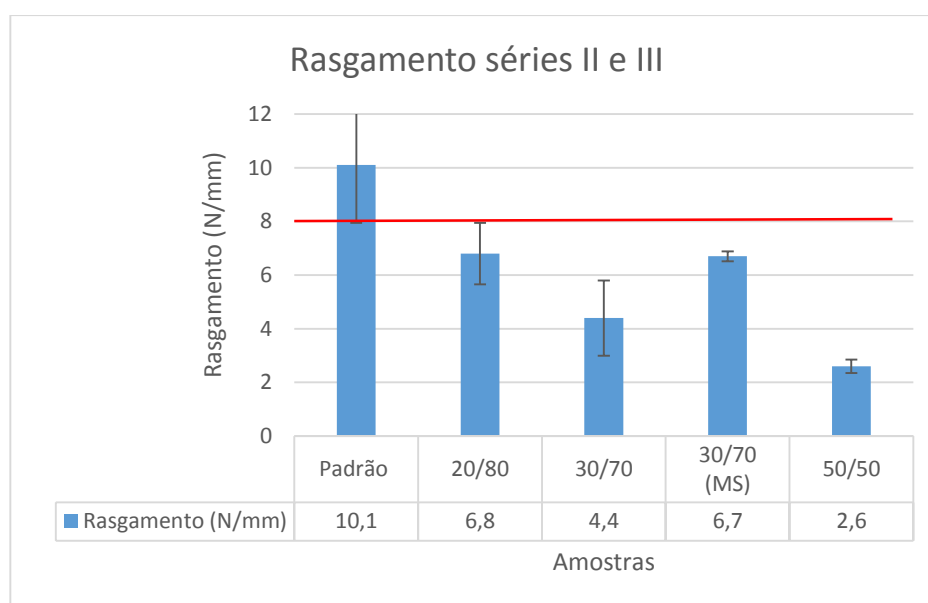


Figura 15 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da segunda e terceira séries de formulações (alto phr de óleo, médio e alto phr de enxofre).

Mais uma vez, a única amostra que cumpre os 8 N/mm para o rasgamento é a padrão. No entanto, neste gráfico registam-se algumas alterações de comportamento das amostras face ao observado na primeira série. Quando o teor de desvulcanizado nas amostras aumenta de 20 para 30 a resistência ao rasgamento diminui, como seria de esperar. Das duas formulações 30/70 estudadas, aquela que apresenta os melhores resultados é a que contém na sua estrutura médio phr de enxofre (em vez do alto phr adicionados na outra). Nesta, a resistência ao rasgamento aumenta para valores ao nível da 20/80_HS. Estes resultados vão de encontro aos valores da

densidade de ligações cruzadas determinadas no subcapítulo anterior, no sentido em que a diminuição da quantidade de enxofre introduzida se traduz numa diminuição da densidade de ligações cruzadas e consequente alteração nas propriedades mecânicas. Isto é explicado ao nível das ligações de enxofre na cadeia polimérica: se o enxofre presente na borracha estiver em excesso podem ocorrer ligações dissulfídicas e polissulfídicas deste elemento, para além de um possível arranjo como estruturas cíclicas (as ligações não são cruzadas entre as cadeias principais de carbono, sendo sim um ciclo de ligações de enxofre ligada a uma cadeia). Este tipo de ligações são mais fracas, exigem menos força para serem quebradas (262 kJ.mol^{-1} ou menos) e diminuem a resistência ao rasgamento. A relação ligações cruzadas/enxofre segue uma distribuição gaussiana: o pico de ligações cruzadas é atingido para uma determinada quantidade de enxofre; a partir daí as ligações cruzadas diminuem à medida que se aumenta a quantidade do elemento.

Os resultados obtidos na quarta série de ensaios são apresentados no gráfico da figura 17. O aumento para quase o dobro na resistência ao rasgamento da amostra 50/50_MS, em relação à 50/50_HS da figura 16, atestam a influência do enxofre.

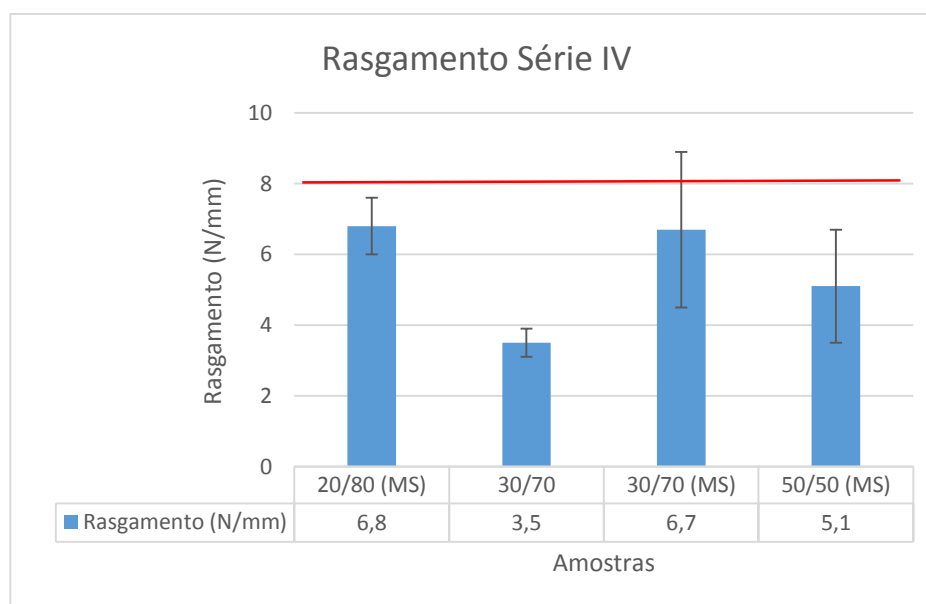


Figura 16 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da quarta série de formulações (alto phr de óleo, médio e alto phr de enxofre).

Fica por discutir a influência da adição de óleo nos resultados das formulações produzidas. Assim, para a quinta série de ensaios variou-se este componente entre

baixo e alto phr e diminui-se ainda mais a quantidade de enxofre para testar os seus efeitos nas amostras. O procedimento deu origem aos resultados abaixo expostos.

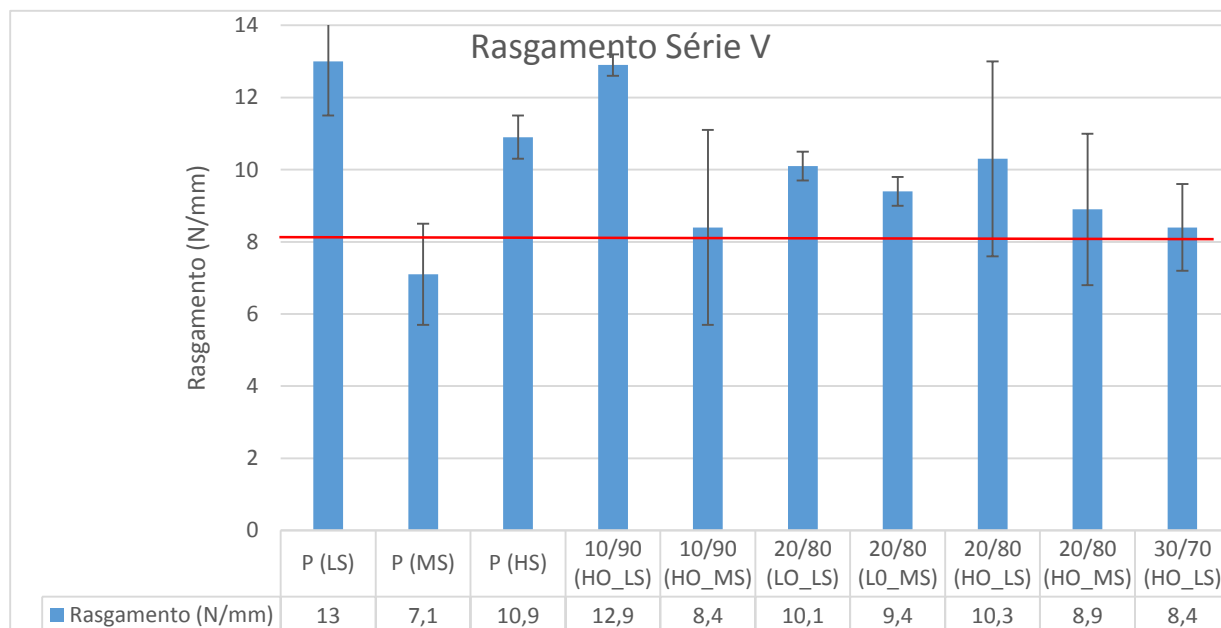


Figura 17 - Resultados dos ensaios de rasgamento às amostras da quinta série de formulações (várias quantidades de óleo e enxofre).

O primeiro ponto a destacar é o facto de todas as novas formulações atingirem os objetivos definidos, superando o mínimo dos 8 N/mm no rasgamento. A superação deste valor na resistência ao rasgamento indica que o projeto é viável no tocante às propriedades mecânicas exigidas para uso comercial. Fixando o enxofre e variando a concentração de óleo entre baixo e alto phr para as amostras com mesma quantidade de borracha desvulcanizada e borracha virgem (20/80) não são observáveis grandes diferenças nos valores de rasgamento, mostrando que até uma determinada carga não têm grande influência nos resultados. A diminuição do teor de enxofre de médio para baixo phr mostra uma melhoria no comportamento à rotura por rasgamento, visível no gráfico da figura 18. Definiu-se, por isso, baixo phr de enxofre como o valor ideal a adicionar aquando da formulação das borrachas nos rolos. Os melhores resultados foram obtidas para as formulações vulcanizadas 10/90 e 20/80 e teor de enxofre adicionado baixo phr. A adição de 30 % de borracha desvulcanizada, juntamente com baixo phr de enxofre, é considerada a situação limite para a produção de uma sola de reciclado capaz de cumprir os requisitos mínimos da resistência ao rasgamento.

Cabe à empresa Atlanta decidir a quantidade de desvulcanizado a incorporar nas formulações, dependendo das especificações da resistência ao rasgamento tabeladas para os diferentes tipos de calçado de sola de borracha.

4.2.1.1. Microscopia eletrônica de varrimento

Foram observadas em MEV superfícies de rasgamento de várias amostras para análise e comparação do comportamento do SBR sujeito a forças de corte.

As imagens retiradas mostram um aumento da heterogeneidade, do relevo e da rugosidade na superfície de rasgamento do material à medida que o teor de desvulcanizado presente na mistura aumenta.

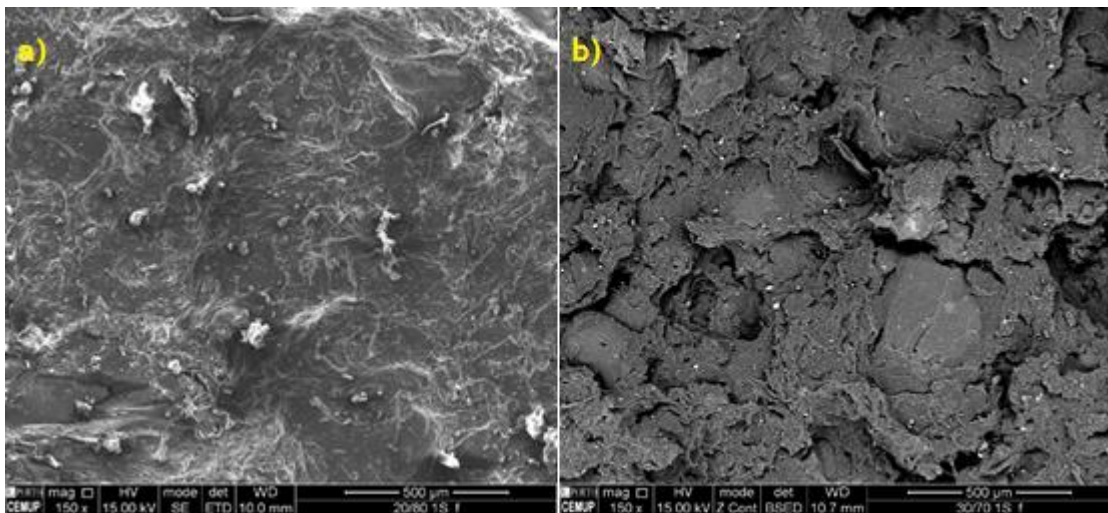


Figura 18 - Ampliação de 150x de imagens MEV das superfícies de rasgamento da mistura de 20/80 (HO_LS) (a) e 30/70 (HO_LS) (b).

Apesar disso, nota-se uma boa coesão e homogeneidade do componente solúvel da parte desvulcanizada na borracha virgem, após vulcanização. Comparando as imagens anteriores com a superfície de rasgamento da amostra padrão (figura 20) é clara a menor rugosidade desta (aspeto totalmente liso) em relação às formulações vulcanizadas, o que pode indicar um aumento da ductilidade da fratura (evidência de deformação nessa zona) das misturas em relação à do padrão. O aumento da rugosidade referido, em função do teor de desvulcanizado, manifesta-se num gradual aparecimento de caminhos de propagação de falha e consequente diminuição da resistência ao rasgamento à medida que esse teor aumenta.

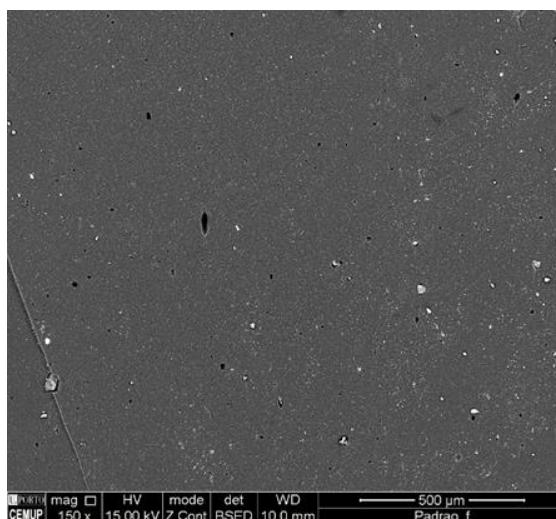


Figura 19 - Ampliação de 150x de imagem MEV da superfície de rasgamento da amostra P (HS).

4.2.2. Abrasão

Os resultados da resistência à abrasão da primeira série de ensaios estão resumidos no gráfico da figura seguinte:

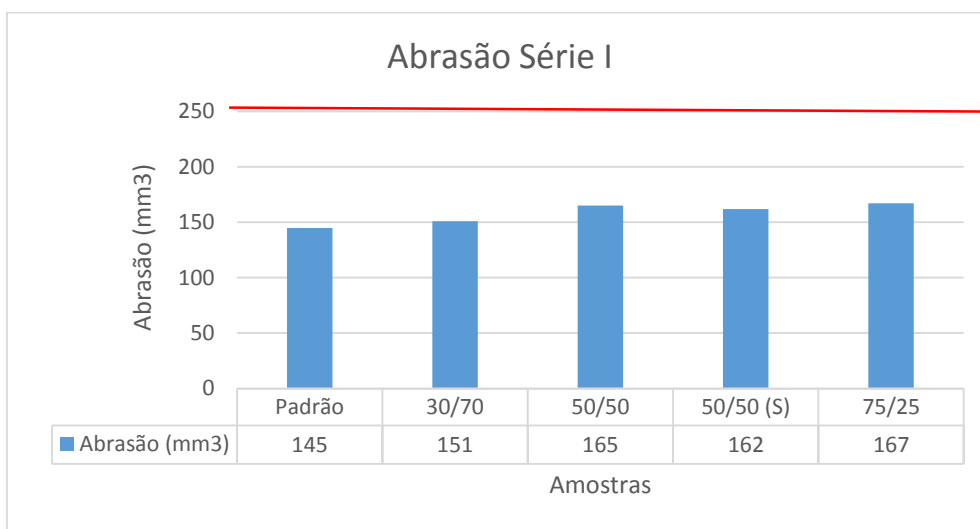


Figura 20 - Resultados dos ensaios de abrasão às amostras da primeira série de formulações (alto phr de óleo e alto de enxofre).

A especificação da abrasão para o calçado casual é de uma perda máxima de 250 mm³. Os valores tabelados são calculados pela divisão entre a média das massas perdidas (mg) em cada um dos três percursos efetuados no ensaio e a densidade do material (mg/mm³) [44]. Os resultados obtidos estão muito abaixo do limite máximo referenciado. Como tal, é seguro afirmar que a resistência à abrasão das formulações produzidas está dentro dos limites e apresenta bons valores.

4.3. Termogravimetria

Os resultados da termogravimetria das amostras de rebarbas de borracha das solas deram origem aos gráficos da figura 22.

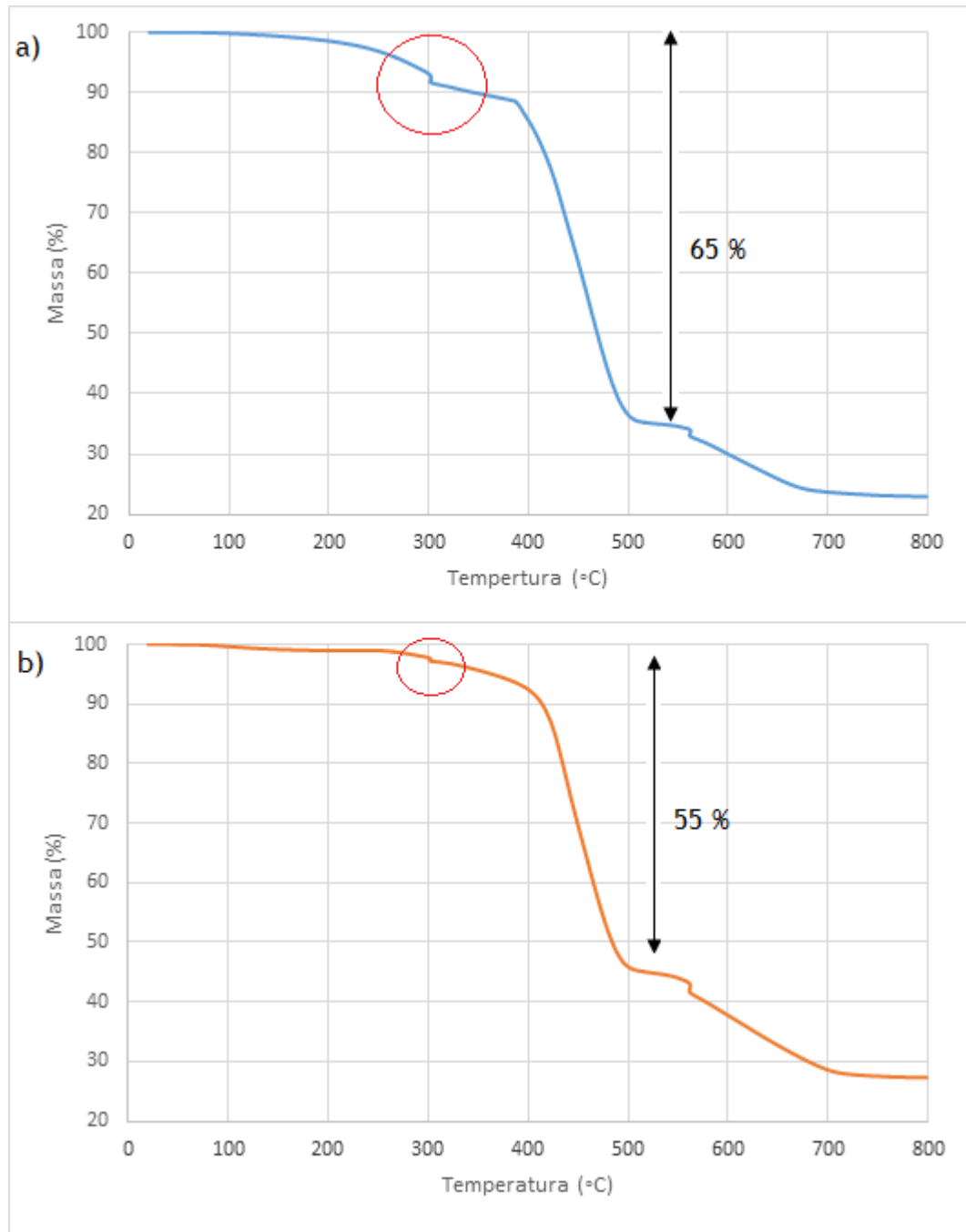


Figura 21 - Gráficos resultantes do tratamento de dados extraídos da máquina de TG; teste feito em atmosfera de ar a uma amostra de rebarba não extraída em Soxhlet (a) e a uma amostra da mesma rebarba analisada em (a) mas extraída em Soxhlet (b).

Analisando os gráficos atrás representados, estão assinalados com uma circunferência, na curva representativa do teor em massa de borracha em função da

temperatura, o ponto de ebulição do óleo e a respetiva remoção do material testado. É notória a diferença de comportamento da curva do gráfico (a) para o do (b), sendo o degrau da primeira mais acentuado que a segunda, resultando numa maior perda de massa perto dos 300 °C. Isto significa que as rebarbas da empresa Atlanta já têm óleo incorporado e a sua presença vai influenciar a quantidade de óleo adicionada na desvulcanização. Assim, é importante impedir que a mistura tenha óleo em excesso, por se prever que uma quantidade superior deste orgânico cause um afastamento das cadeias principais do polímero, o que poderá afetar o rasgamento e outras propriedades mecânicas.

Uma curva típica de um termograma de SBR [35] é mostrada a seguir. Os resultados obtidos neste trabalho andam próximos do normalizado.

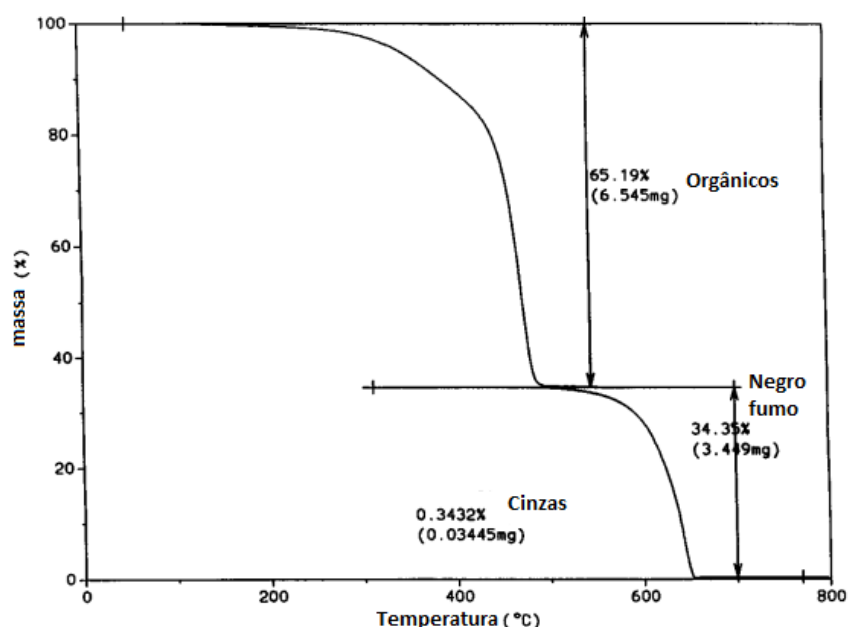


Figura 22 - Curva típica de massa de SBR em função da temperatura [35].

Se compararmos o comportamento da curva do gráfico da figura 23, retirado da norma D 6370 - 99 [35], com o das figuras anteriores é facilmente visível que o teor de orgânicos é basicamente o mesmo do exposto. O valor da amostra na figura 22-b é menor (aproximadamente 55 %), explicável pelo facto de alguns orgânicos já terem sido removidos na etapa de extração em soxhlet.

Ao aumentar a temperatura a borracha vai perdendo massa. Pela diferença da massa inicial e final determina-se que percentagem é mesmo polímero (ronda os 50 %). Este teor é importante porque o agente de desvulcanização é sempre colocada

em phr's de borracha e não de borracha associada a outras substâncias. Isto significa que se utilizarmos α phr de agente para desvulcanizar 300 gramas de rebarbas o cálculo deve ser $\alpha \times 150 = 9$ g em vez de $\alpha \times 300 = 18$ g, pois estaríamos a utilizar o dobro do necessário. Em relação às borrachas reportadas, o teor de polímero é de $100 - 65 = 35$ % para a borracha normal e $100 - 55 = 45$ % para a borracha extraída. O teor de resíduos (cinzas) é residual.

4.4. Infravermelhos por transformada de Fourier

Os resultados da análise ATR-FTIR estão resumidos a seguir. A interpretação das bandas identificadas no gráfico da figura 24 encontra-se na tabela 13, de acordo com os dados publicados na literatura [45].

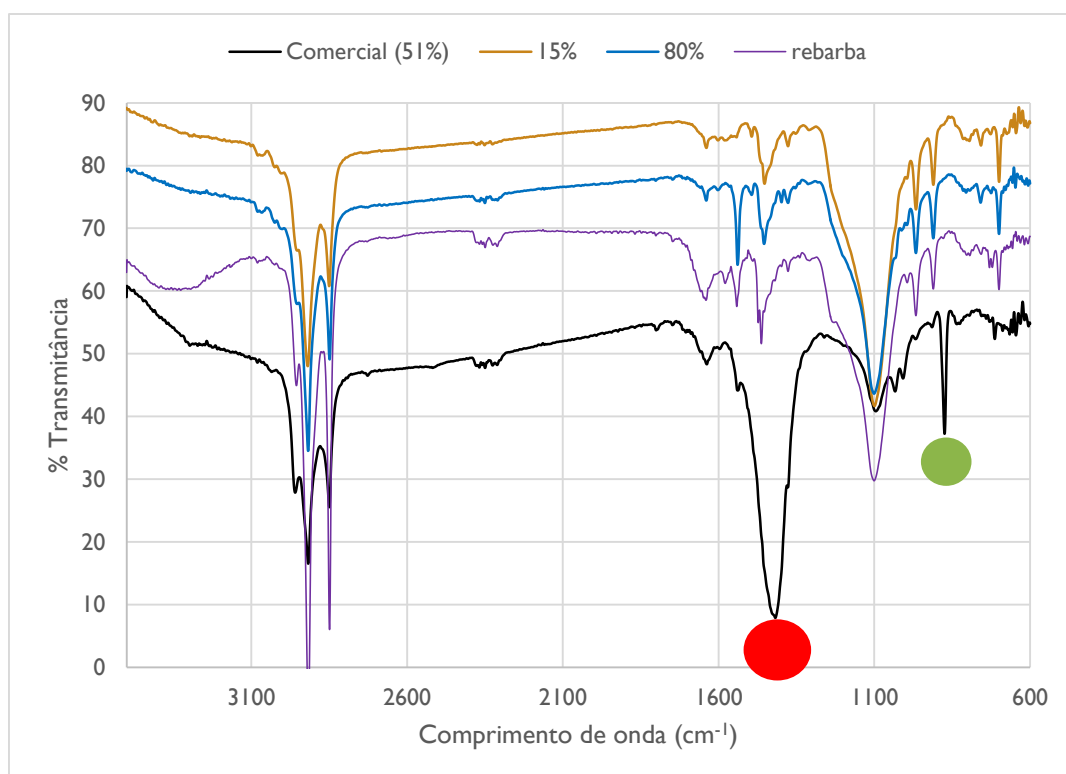


Figura 23 - Percentagem de transmitância das diferentes amostras analisadas em ATR-FTIR para o intervalo de comprimentos de onda: a preto, banda característica da borracha comercial de outro fabricante desvulcanizada em 51 %; a roxo, banda característica da rebarba; a azul e a dourado, bandas características de rebarbas desvulcanizadas em 80 % e 15 %, respetivamente.

Tabela 13 - Intervalos de valores de absorção característica no espectro de infravermelhos.

<i>Vibrações Comuns</i>	
Frequência (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
2913	Estiramento assimétrico (C-H) nos grupos CH ₂
1462	Estiramento (C-C) no anel aromático
1414	S=O sulfato de éster
1639	Estiramento (C=C) nos grupos CH ₂ =CH-
908	Dobramento fora-do-plano (=CH ₂) nos grupos CH ₂ =CH-
964	Dobramento fora-do-do-plano (C-H) em trans-RCH=CHR
873	Ester S-OR
698	Dobramento fora-do-do-plano (C-H) no anel aromático mono substituído

As bandas características da borracha SBR foram retiradas da literatura [43]. Os picos assinalados a cores representam as ligações de S-O de baixa energia, em que o enxofre livre e o oxigênio se recombina e se ligam à cadeia principal, confirmando a sua presença nos vários tipos de borracha. Neste caso o destaque vai para o aumento da intensidade de transmitância dos picos assinalados a vermelho e verde, respetivamente, no espectro de cor preta da borracha comercial. Este comportamento indica que neste desvulcanizado, se o enxofre livre se recombina preferencialmente com o oxigênio, há uma menor probabilidade de se formarem ligações cruzadas C-S-C e como consequência há uma degradação das propriedades da borracha e da resistência à deformação.

A comparação entre as rebarbas e as rebarbas desvulcanizadas produzidas na Atlanta mostra que não há o aparecimento de novos picos nas bandas azul e dourada, assumindo-se assim que a recombinação dos radicais livres de enxofre não ocorra. O comportamento vai de encontro ao esperado para uma borracha desvulcanizada, após a quebra mecano-química das ligações cruzadas de enxofre. As vibrações tabeladas correspondentes às ligações C-C da cadeia principal do polímero mostram que não há grande diferença no comportamento dos vários espectros conjugados no gráfico. O não aumento da percentagem de transmitância nestas frequências é sinal de que a borracha é desvulcanizada sem degradação da cadeia principal.

4.5. Aspeto das solas

Para além da melhoria das propriedades mecânicas, o aspeto visual das solas após vulcanização das formulações é uma característica igualmente importante para a comercialização do produto. A referência a este ponto é feita por se notar demasiado, após as formulações saírem dos moldes nos fornos, partículas agregadas na borracha (figura 26). A análise em MEV permitiu observar microscopicamente essas partículas e retirar imagens que pudessem elucidar o seu conteúdo e origem.

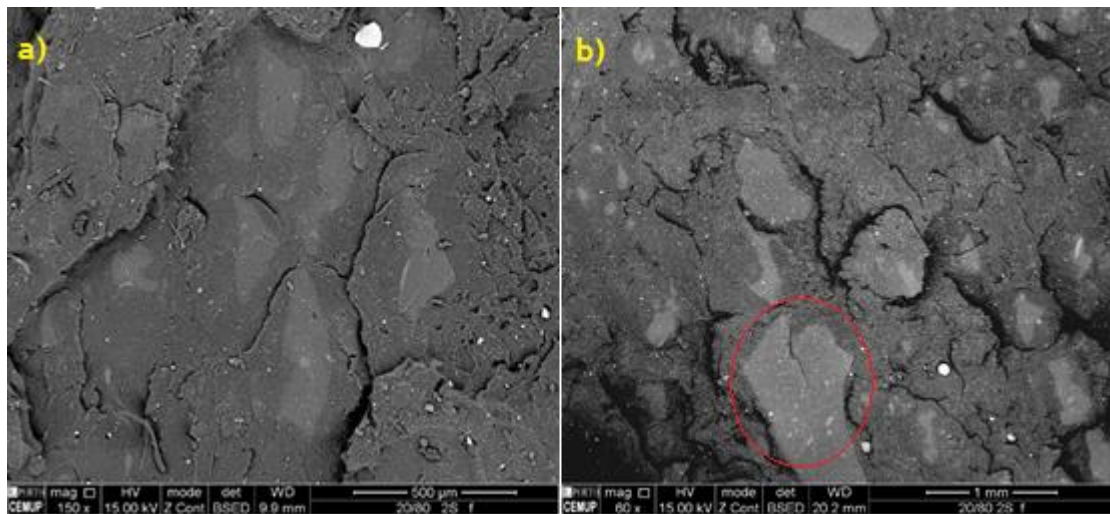


Figura 24 - Ampliações de 150x (a) e 60x (b) de imagens MEV da superfície da mistura de 20/80_MS.

Estas manchas de tom mais claro perfeitamente perceptíveis nas imagens, incorporadas no massa do polímero a escuro e por isso com boa ligação química à borracha, nada mais são do que partículas de borracha que não pigmentaram. O fragmento assinalado na figura 25 coincide com a observação a olho nu da amostra, fotografada para comparação e ampliada.

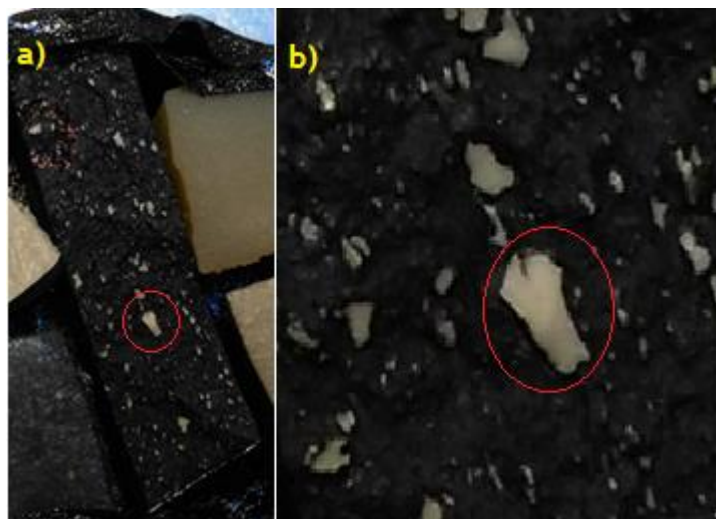


Figura 25 - Fotografia original (a) e ampliada (b) da superfície da mistura de 20/80_MS.

A observação destes fragmentos claros a maiores ampliações mostrou que são formadas por finas partículas brilhantes, nas quais se destaca a presença de titânio em quantidades substanciais (figura 27). Esta análise química indica que o titânio advenha do pigmento bege das rebarbas para desvulcanização e reincorporação na formulação 20/80_MS. Como tal, adição de negro de fumo (elemento que dá a cor preta à borracha na figura 26) nos rolos mecânicos à mistura de borracha virgem e rebarbas desvulcanizadas não foi totalmente eficiente, no sentido em que o negro de fumo não aderiu (e não pigmentou) ao desvulcanizado. É provável que o TiO_2 funcione como uma espécie de barreira à adesão do negro de fumo adicionado (dois pigmentos inorgânicos, possivelmente incompatíveis, a concorrerem entre si), impedindo a sua ligação aos fragmentos de borracha desvulcanizada.

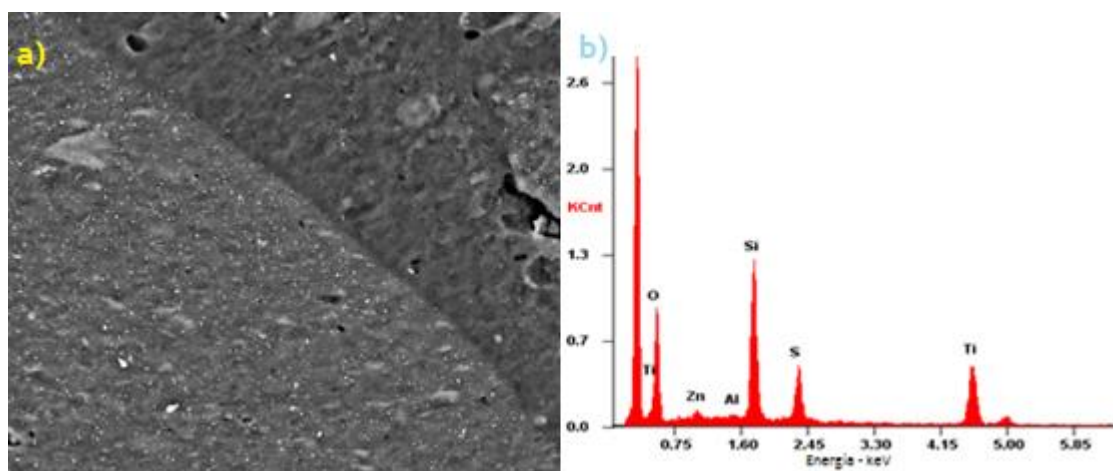


Figura 26 - Ampliação de 2000x de imagem MEV da superfície da mistura de 10/90_LS na interface de zonas clara/escura (a) e análise química de uma partícula brilhante (b).

A análise da superfície das rebarbas beges utilizadas confirmou a origem das partículas brilhantes, com elevado teor de titânio, observadas nas solas (figura 28).

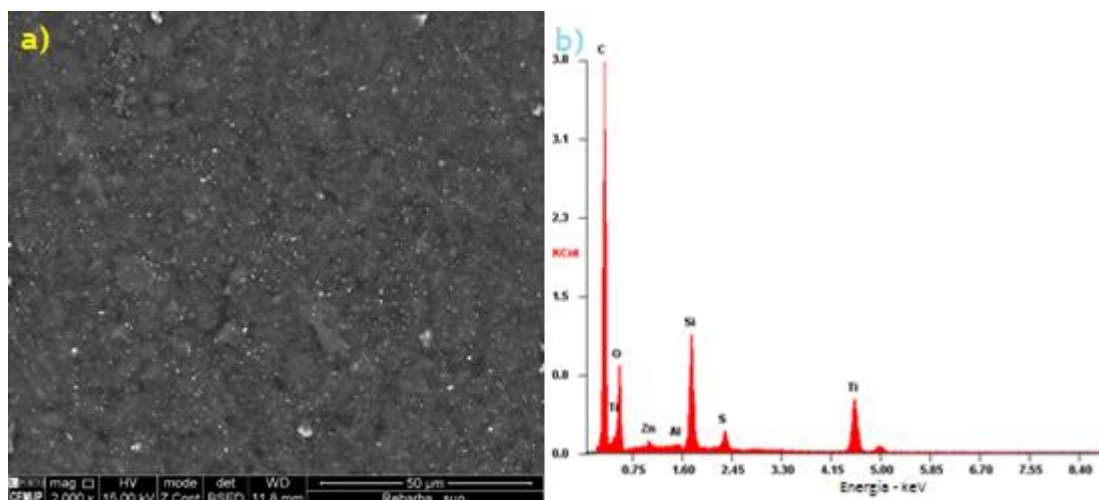


Figura 27 - Ampliação de 2000x de imagem MEV da superfície de uma rebarba (a) e respectiva análise química (b).

O estudo do efeito do pigmento na borracha desvulcanizada coloca-se por uma razão essencial: a maioria dos clientes de solas de sapatos de borracha não aceitam visualmente este aspeto. Torna-se, por isso, necessário separar as rebarbas por cores e criar formulações com a mesma tonalidade dos resíduos das solas. Fica a faltar o estudo do “scale-up” industrial que terá que ser realizado após separação das rebarbas por cores.

O aspeto das solas reflete-se também na quantidade relativa de material que se solta da borracha quando desbastada em lixa ou fresada (teste comum, feito por clientes e fabricantes). A falta de união química desse material é explicada pela sola ser constituída por partículas com propriedades ligeiramente diferentes: como as partículas de borracha reciclada apresentam aproximadamente 15 % de ligações cruzadas não quebradas durante a desvulcanização (fração gel), a ligação entre as partículas e entre estas e a borracha virgem não será total e completa. A borracha virgem tem a formação de ligações cruzadas na vulcanização.

5. Conclusões

1. O método adotado na desvulcanização mecano-química das rebarbas revelou-se adequado para a obtenção de um material homogêneo, capaz de ser utilizado como matéria-prima em solas de sapatos de borracha.
2. As condições ideais de desvulcanização das borrachas foram definidas como sendo:
 - a. Adição de concentrações ótimas de agente e óleo no início do ensaio de desvulcanização;
 - b. Tempo de reação otimizado.
3. A densidade de ligações cruzadas depende maioritariamente da quantidade de enxofre adicionado nas composições da borracha; os valores das solas formuladas estão ao nível das solas vulcanizadas padrão. Este parâmetro determina as propriedades mecânicas das solas.
4. A desvulcanização quebra a maior parte das ligações cruzadas de enxofre, sem degradar da cadeia principal C-C da borracha, tal como demonstrado pelos ensaios de ATR-FTIR e Horikx.
5. Os ensaios de termogravimetria quantificaram o real teor de borracha presente nas rebarbas, fundamental para o cálculo da adição de componentes à mistura, e que corresponde a aproximadamente 50%.
6. As solas com as melhores propriedades mecânicas correspondem às formulações 10BD/90BVA e 20BD/80BVA (LS_HO), tendo sido alcançados os objetivos mínimos para as 30BD/70BVA (LS_HO).
7. O aspeto das solas vai depender da adição de pigmento igual ao das rebarbas desvulcanizadas utilizadas nas formulações.
8. A implementação do sistema de reincorporação das rebarbas desvulcanizadas no processo de fabrico dependerá da empresa Atlanta, após um estudo de viabilidade económica.

6. Bibliografia

1. NRT (New Rubber Technologies). 2015. “Devulcanization: Breaking The Molecular Backbone Created By The Vulcanization Process”. Acedido a 28 de Janeiro de 2015. http://www.newrubbertech.com/devulcanization_technology.php
2. CalRecovery, Inc. 2004. *Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies*. Sacramento, CA: Integrated Waste Management Board.
3. Abraham, E., B. Cherian, A. Elbi, L. Pothen, S. Thomas. 2011. “Recent advances in the recycling of rubber waste”, *Recent Development in Polymer Recycling* 47-100.
4. Lev gum: The Power of Rubber Recycling. 2015. “Levgum's De-Vulcanization Technology”. Acedido a 7 de Janeiro de 2015. <http://www.lev gum.com/index.php/technology>
5. Encyclopaedia Britannica. 2015. “Styrene-butadiene rubber (SBR): Chemical compound”. Acedido a 23 de Abril de 2015. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/570377/styrene-butadiene-rubber-SBR>
6. International institute of Synthetic Rubber Producers, Inc. 2015. “Emulsion Styrene-Butadiene Rubber (E-SBR)”. Acedido a 26 de Abril de 2015. <http://www.iisrp.com/WebPolymers/09E-SBRPolymerSummaryJuly16.pdf>
7. Weber, Tatiana. 2006 “Re vulcanização de rejeito industrial de copolímero de butadieno e estireno (SBR). MS., Programa de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul. Acedido a 4 de Maio de 2015. http://tede.u cs.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=20
8. Warco Biltrite. 2015. “SBR Rubber Polymer: Properties, Characteristics and Resistances”. Acedido a 28 de Abril de 2015. <http://www.warco.com/polymer/sbr/>
10. Rooj, Sandip, Ganesh C. Basak, Pradip K. Maji e Anil K. Bhowmick. 2011. “New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber”. *Journal of Polymer Environment* 19: 382-390. doi: 10.1007/s10924-011-0293.

11. CTCP (Centro Tecnológico do Calçado de Portugal). 2014. “ShoePoly: Novos materiais para produção de componentes”. Acedido a 28 de Janeiro de 2015. <http://www.ctcp.pt/info/email/index.asp?valores=4,20,2014,3334>
12. Atlanta, CTCP e FEUP. 2014. *1º Relatório Técnico do Projeto n.º 38475 ShoePoly.com*.
13. Atlanta. 2011. “Empresa”. Acedido a 17 de Março de 2015. <http://www.atlantasteps.com/info.asp?op=MA==&idp=MQ==>
14. CTCP (Centro Tecnológico do Calçado de Portugal). 2014. “Institucional Apresentação”. Acedido a 28 de Janeiro de 2015. <http://www.ctcp.pt/ctcp.asp?idmp=MQ==&idms=MQ==&idmt=MQ==>
15. Careddi: Turnkey Solution. 2013. “Rubber Devulcanization Process”. Acedido a 17 de Dezembro de 2014. <http://www.careddi.com/Products/2014/0226/84.html>
16. Shi, Jinwei, Kuan Jiang, Dongyun Ren, Hua Zou, Yao Wang, Xuejan Lv e Liquan Zhang. 2013. “Structure and Performance of Reclaimed Rubber Obtained by Different Methods”. *Journal of Applied Polymer Science* 129 (3): 999-1007. doi: 10.1002/app.38727.
17. Adhikari, B., D. De e S. Maiti. 2000. “Reclamation and recycling of waste rubber”. *Program of Polymer Science* 909-948.
19. Vasconcelos, Maria Beatriz. 2014. *Relatório de Projecto - trabalho realizado de Abril de 2014 - Agosto 2014: Shoepoly.com - Soluções poliméricas especializadas para calçado*. FEUP: Departamento de engenharia Metalúrgica e de Materiais.
20. Thaicharoen, P., P. Thamyonggkit e S. Poompradub. 2010. “Thiosalicylic acid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27 (4): 1177-1183. doi: 10.1007/s11814-010-0168-9.
21. Rodsuk, S., S. Ritsuar e K. Wattanakul. 2012. “Characterization the effect of disulfide compound on the devulcanization of thermoplastic vulcanizate”, *International Conference on Fundamental and Applied Science*. 1482 (240): 240-245. doi: 10.1063/1.4757473.
22. Hunt, L.K. e R.R. Kovalak. 1999. Devulcanization of Cured Rubber. US5891926 A, submetida em 12 de Março de 1998, publicada em 6 de Abril de 1999.

23. Benko, D.A. e R.N. Beers. 2002. Surface Devulcanization of Cured Rubber Crumb. US6380269 A, submetida em 6 de Junho de 1999, publicada em 2 de Dezembro de 1999.
24. Adhikari, B., D. De, S. Maiti. 1997. "Reclaiming of rubber by a renewable resource material. Part 1. Reclaiming of natural rubber vulcanizates". *Journal of Polymer Materials*. 14: 333.
25. Knorr, K. "Reclaim from natural and synthetic rubber scrap for technical rubber goods". *Kautsch Gummi Kunstst* 47: 54-7.
26. Johnston, S. T., J. Massey, E. von Meerwall, S. H. Kim, V. Yu Levin e A. I. Isayev. 1997. "Ultrasound Devulcanization of SBR: Molecular Mobility of Gel and Sol". *Rubber Chemistry & Technology* 70 (2): 183-193.
27. Yun, J., A. Isayev, S. Kim e M. Tapale. 2013. "Comparative Analysis of Ultrasonically Devulcanized Unfilled SBR, NR and EPDM rubbers," *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2): 434-441.
28. Jana, G. K., R. N. Mahaling e C. K. Das. 2006. "A Novel Devulcanization Technology for Vulcanized Natural Rubber". *Journal of Applied Polymer Science* 99: 2831-2840. doi: 10.1002/app.22984.
29. Kim, Jin Kuk e Marissa A. Paglicawan. 2004. "Effect of Devulcanizer on the Properties of Natural Rubber Vulcanizates". *Philippine Journal of Science* 133 (2): 87-96.
30. Jiang Kuan, Jinwei Shi, Youyong Ge, Rui Zou, Pengjun Yao, Xiaolin Li e Liquan Zhang. 2013. "Complete Devulcanization of Sulfur-Cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide". *Journal of Applied Polymer Science* 127: 2397-2406. doi: 10.1002/app.37542.
31. ASTM (American Society for Testing and Materials). 2002. *Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density ASTM D6814-02*. Estados Unidos da América: ASTM.
32. ASTM (American Society for Testing and Materials). 2002. *Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis ASTM D297*. Estados Unidos da América: ASTM.

33. Horikx, M. M.. 1956. "Chain scissions in a polymer network". *Journal of Polymer Science* 19: 445-454.
34. Sircar, Anil K.. "Analisis of Elastomer Vulcanizate Composition by TG-DTG Techniques". Comunicação apresentada numa conferência de Rubber Division, American Chemical Society, Toronto, Ontario, Canada, 21 a 24 de Maio de 1999.
35. ASTM (American Society for Testing and Materials). 1999. *Standard Test Method for Rubber - Compositional Analysis by Thermogravimetry of Percent Devulcanization ASTM D6370-99*. Estados Unidos da América: ASTM.
36. Swapp, Susan. 2015. "Geochemical Instrumentation and Analysis: Scanning Electron Microscopy (SEM)". Acedido a 8 de Junho de 2015. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
37. Setua, D. K., R. Awashti, S. Kumar, M. Prasad e K. Agarwal. 2010. "Scanning electron microscopy of natural rubber surfaces: quantitative statistical and spectral texture analysis using digital image processing". *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*: 1642-1652. Acedido a 9 de Junho de 2015. <http://www.formatex.info/microscopy4/1642-1652.pdf>
38. Thermo Nicolet. 2001. "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry". Acedido a 12 de Junho de 2015. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
39. Sylvia-Monique Thomas. 2014. "Teaching Mineralogy: Infrared and Raman Spectroscopy". Acedido a 12 de Junho de 2015. https://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/raman_ir.html
40. Rajan, V., W. Dierkes e J. Noordermeer. 2006. "Recycling of NR Based Cured Latex Material Reclaimed with 2,2' - Dibenzamidodiphenyldisulphide in a Truck Tire Tread Compound". *Journal of Applied Polymer Science* 102: 4194-4206.
41. Saiwari, S., W.K. Dierkes e J.W.M. Noordermeer. "Comparative Investigation of the Devulcanization Parameters of Tire Rubbers"; Comunicação apresentada numa conferência de Rubber Division, American Chemical Society, Cincinnati, Ohio, Estados Unidos da América, 9 a 11 de Outubro de 2012.

42. El-Sabbagh, S. H. e A. A. Yehia. 2007. "Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NBR". *Egypt. J. Solids* 30 (2): 157-173.
43. ASTM (American Society for Testing and Materials). 2001. *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*. Estados Unidos da América: ASTM.
44. ASTM (American Society for Testing and Materials). 1998. *Standard Test Method for Rubber Property Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader)*. Estados Unidos da América: ASTM.
45. University of Colorado at Boulder. 2015. "Organic Chemistry: Table of Characteristic IR Absorptions". Acedido a 13 de Junho de 2015. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart.pdf>